



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

생활과학석사 학위논문

폴리비닐리덴플루오라이드의 상분리를
이용한 초소수성 압전직물 개발

2017년 8월

서울대학교 대학원

의류학과

김 호 빈

폴리비닐리덴플루오라이드의 상분리를 이용한 초소수성 압전직물 개발

지도교수 박 정 희

이 논문을 생활과학석사 학위논문으로 제출함

2017년 7월

서울대학교 대학원

의류학과

김 호 빈

김호빈의 석사 학위논문을 인준함

2017년 7월

위 원 장 _____ (인)

부위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

국 문 초 록

본 연구에서는 고분자 멤브레인 제조에 널리 이용되는 비용매 유도 상분리를 이용하여 초소수성 및 압전 성능을 가지는 폴리에스터 직물을 개발하고자 하였다.

불소계 고분자로 본래 25mN/m의 낮은 표면 에너지를 가지며 결정구조 중 all-trans conformation인 β -phase의 존재로 압전 특성을 지니는 polyvinylidene fluoride(PVDF) 용액을 폴리에스터 직물에 코팅하고 비용매인 n-octyl alcohol에 연속적으로 처리하여 표면 에너지를 낮춤과 동시에 나노 수준의 거칠기를 갖도록 하였으며, 압전 특성을 구현하였다.

PVDF의 농도와 n-octyl alcohol 처리 유무에 따른 직물의 변화를 분석하기 위해 표면 형태, 화학적 조성을 비교분석하였고, 표면 젖음성은 정적 접촉각과 shedding angle로, 압전 성능은 반복적 굽힘 하에 출력되는 전압과 전류를 측정하여 살펴보았다.

PVDF 용액 단독 처리 시에 형성된 표면 거칠기는 마이크로 수준으로 소수성 표면만이 구현된 반면, PVDF 용액 코팅 후 연속적으로 시료를 비용매인 n-octyl alcohol에 침지 처리함으로써 탈용매화에 의해 PVDF가 결정화되는 과정에서 나노 수준의 표면 거칠기가 형성되었다.

PVDF 농도 30, 40, 50mg/ml에서 정적 접촉각 150° 이상, shedding angle 10° 미만을 보이는 초소수성 표면이 구현되었고 표면 거칠기를 형성한 구결정의 지름은 약 600~870nm 범위였다. 농도 40mg/ml의 PVDF 용액을 코팅하고 연속적으로 n-octyl alcohol에 침지하여 처리한 시료가 정적 접촉각 $159.9 \pm 0.6^\circ$, shedding angle $6.3 \pm 0.3^\circ$ 로 가장 우수한 초소수성을 보였으며,

이 조건에서 최대출력전압 3.3V, 최대출력전류 170nA의 압전 성능을 확인하였다.

본 연구에서는 본래 표면 에너지가 낮은 PVDF를 이용하여 간단한 침지-침전법으로 표면 에너지를 낮춤과 동시에 나노 거칠기를 형성시켜 줌으로써 one-step으로 초소수성을 구현하였고, 이에 더해 압전 성능까지 가지는 다기능성 소재를 개발하였다는데 의의가 있다.

주요어: 초소수성, 압전 효과, 폴리비닐리덴플루오라이드, 침지-침전법, 비용매 유도 상분리

학 번 : 2015-21718

목 차

I. 서론	1
1. 연구의 필요성 및 목적	1
2. 이론적 배경	3
2.1. 고체 표면의 젖음성	3
2.2. 폴리비닐리덴플루오라이드	6
II. 실험	14
1. 시료 및 시약	14
1.1. 시료	14
1.2. 시약	15
2. 실험 방법	16
2.1. 정련	16
2.2. 초소수성 가공	16
2.2.1. PVDF 용액 제조	16
2.2.2. 비용매 처리	17
3. 시료의 특성 분석 및 평가	18
3.1. 표면 형태	18
3.2. 화학적 조성	18
3.3. 표면 젖음성	19
3.3.1. 정적 접촉각	19
3.3.2. Shedding angle	19

3.4. 압전 성능	21
3.5. 투과 성능	23
3.5.1. 공기 투과도.....	23
3.5.2. 투습도	24
III. 결과 및 고찰.....	26
1. PVDF 농도 및 비용매 처리 유무에 따른 특성 변화.....	26
1.1. PVDF 용액 단독 처리 시 표면 형태.....	26
1.2. PVDF 용액 및 비용매 처리 시 표면 형태	29
1.3. PVDF 용액 단독 처리 시 표면 젖음성	35
1.4. PVDF 용액 및 비용매 처리 시 표면 젖음성.....	39
2. PVDF 용액 및 비용매 처리에 따른 특성 변화.....	43
2.1. 화학적 조성.....	43
2.2. 압전 성능.....	45
2.3. 투과 성능	48
2.3.1. 공기 투과도.....	48
2.3.2. 투습도	50
IV. 결론	52
참고문헌	54
Abstract.....	60

List of tables

Table 1. Hansen solubility parameters of common solvents and non-solvents for PVDF	9
Table 2. Characteristics of polyester fabric	14
Table 3. Specimen code and description of the experimental process.....	17
Table 4. EDS analysis of 40mg/ml PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabric	44
Table 5. Maximum voltage and current output showing piezoelectric effect of only PVDF solution coated and PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics	47

List of figures

Figure 1. Schematic diagram of a static contact angle of liquid droplet on a perfectly smooth surface [6].....	3
Figure 2. Schematic diagram of a static contact angle of liquid droplet on a rough surface: Wenzel model [7].....	4
Figure 3. Schematic diagram of a static contact angle of liquid droplet on a rough surface: Cassie–Baxter model [8].....	5
Figure 4. The unit cell of α and β phase crystalline within PVDF [12].....	6
Figure 5. SEM images of the membranes prepared by immersion dope in n–octyl alcohol bath at (left) 25°C, (right) 65°C [31]...	10
Figure 6. SEM images of cross–section of PVDF membranes prepared using n–octyl alcohol as non–solvent at different precipitation temperature: 25°C and 60°C [32].....	11
Figure 7. SEM images of PVDF membranes prepared by using n–propyl alcohol as coagulant: (left) surface (right) cross–section [24].....	12
Figure 8. Morphological evolution of the sample prepared with quenching times of 300s from the DBP system (15wt.%) and image showing the superhydrophobic and self–cleaning properties [33].....	13
Figure 9. Schematic diagram of the experimental equipment for	

measurement of water shedding angle [35].....	20
Figure 10. Schematic diagram of the prepared specimen for measurement of output current and voltage.	22
Figure 11. Schematic diagram of the experimental equipment for measurement of water vapor permeability via calcium chloride method [37]	25
Figure 12. SEM images depicting the change in surface morphology of only PVDF solution coated polyester fabrics under various solution concentration.....	27
Figure 13. SEM images depicting the change in surface morphology of PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics under various solution concentration.....	31
Figure 14. SEM images for comparison between only 40mg/ml PVDF solution coated and 40mg/ml PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics.	33
Figure 15. Size measurement of aggregation observed on the fabric surfaces coated with (a) 10mg/ml and (b) 20mg/ml PVDF solution and treated with n-octyl alcohol as a non-solvent (L: lengthwise, W: widthwise, unit: μm)	34
Figure 16. Static contact angle of only PVDF solution coated polyester fabrics under various solution concentration.....	37
Figure 17. Shedding angle of only PVDF solution coated polyester fabrics under various solution concentration.	38

Figure 18. Static contact angle of PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics under various solution concentration.	41
Figure 19. Shedding angle of PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics under various solution concentration.	42
Figure 20. EDS mapping images showing chemical composition and element distribution of 40mg/ml PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabric.	44
Figure 21. Output voltage and current of 40mg/ml PVDF solution coated(a, b) and 40mg/ml PVDF coated and n-octyl alcohol treated(c, d) polyester fabrics.	46
Figure 22. Air permeability of various specimens.	49
Figure 23. Water vapor transmission rate of various specimens.	51

I. 서론

1. 연구의 필요성 및 목적

초소수성 표면은 표면 에너지를 낮추고, 마이크로-나노 수준의 표면 거칠기를 형성시킴으로써 구현 가능하다. 이를 위해 선행연구들에서는 주로 이산화규소(SiO_2), 산화아연(ZnO), 이산화티타늄(TiO_2) [1] 등의 나노 입자를 이용하거나 플라즈마 처리[2,3] 등의 방법을 통해 일차적으로 거칠기를 형성하였다. 그러나 나노 입자를 사용할 경우 텍스타일과 같은 고분자 재료와 무기물 사이의 약한 부착력으로 기능저하의 우려가 있으며, 탈락된 나노 무기물의 체내 흡수 및 생태계 유입으로 인한 유해성 논란이 제기되고 있다[4]. 또한 나노 물질 자체의 안정화나 의류 소재 표면에서의 안정적 부착에 장시간·고비용이 요구된다.

플라즈마 에칭을 통한 거칠기 부여는 건식 공정으로 친환경적이며 표면만 선택적으로 처리할 수 있어 원 재료의 특성을 크게 변화시키지 않는다는 장점이 있다. 그러나 외력에 의한 내구성 저하의 문제가 있어 착용 및 세탁과정에서 잦은 물리적 마찰에 노출되는 의류 소재에 적용하기에는 한계가 있다. 뿐만 아니라 처리 과정에서 별도의 특수기기가 필요하고, 대면적 생산이 어렵다는 단점을 가진다.

또한 거칠기 형성 후 표면 에너지를 낮추기 위해서는 표면 장력이 낮은 불소계 고분자가 많이 사용되어 왔으며, dip coating, spin coating, spray coating [5] 및 플라즈마를 이용한 증기 증착 등의 방법으로 고분자 물질을 표면에 부착시켰다. 이러한 방법들은 특수한 장비를 요하거나 다단계적

공정으로 제조과정이 용이하지 않았다.

이에 본 연구에서는 본래 25mN/m의 낮은 표면 에너지를 가지며, 결정구조 중 all-trans conformation인 β -phase의 존재로 압전 특성을 지닌 polyvinylidene fluoride(PVDF)의 침지-침전(immersion precipitation; IP)법에 의한 비용매 유도 상분리(non-solvent induced phase separation; NIPS)를 통해 표면 에너지를 낮춤과 동시에 마이크로-나노 수준의 거칠기를 형성시킴으로써 복잡한 다단계적 공정 없이 초소수성과 압전 성능을 가진 폴리에스터 직물을 개발하고자 하였다.

이를 위해 PVDF 용액의 농도를 10~70mg/ml 범위에서 10mg/ml 단위로 조절하였으며, PVDF 용액만 단독 처리하였을 시와 PVDF 용액 및 비용매로서 n-octyl alcohol에 처리하였을 시의 표면 형태와 표면 젖음성을 비교·분석하였고, 가장 우수한 초소수성을 보인 조건에서 압전 성능과 투과 성능을 확인하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 고체 표면의 젖음성

고체 표면의 젖음성을 설명하는 이론은 크게 3가지로, 편평한 표면을 가정한 Young[6]의 이론과 거칠기가 있는 표면을 가정한 Wenzel[7]과 Cassie-Baxter[8]의 이론이 있다.

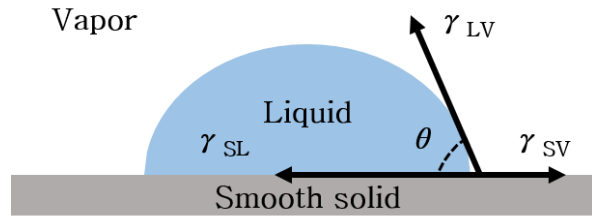


Figure 1. Schematic diagram of a static contact angle of liquid droplet on a perfectly smooth surface [6].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

θ : 정적 접촉각

γ_{SL} : 고체-액체의 계면장력

γ_{SV} : 고체-기체의 계면장력(고체의 표면 에너지)

γ_{LV} : 액체-기체의 계면장력(액체의 표면장력)

Young[6]은 편평하고 화학적으로 균일한 이상적 고체 표면에서의 젖음성을 식(1)과 같이 정적 접촉각과 고체-액체-기체 간 계면에너지의 관계로 설명하였다. 액체의 표면장력(γ_{LV})과 고체와 액체의 계면장력(γ_{SL})이 크고,

고체의 표면 에너지(γ_{sv})가 작으면 $\cos \theta$ 값이 작아지고, 이에 θ 값은 커져서 액체가 고체 표면을 잘 적시지 않는다고 하였다. 이는 고체의 표면 에너지를 낮추는 것이 접촉각을 증가시키는데 필수적임을 시사한다.

대부분의 고체는 거칠며, 제조 공정에서 줄무늬나 미세한 홈이 발생하기 쉬우나[9] Young의 이론은 편평한 표면을 가정하였기 때문에 거칠기가 존재하는 고체 표면의 젖음성을 설명하는데 한계가 있다. 이에 Wenzel[7]과 Cassie-Baxter[8]는 고체 표면의 거칠기 또한 젖음성에 영향을 미칠 수 있다고 설명하였다.

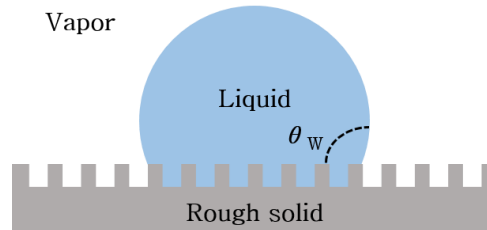


Figure 2. Schematic diagram of a static contact angle of liquid droplet on a rough surface: Wenzel model [7].

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (2)$$

θ : 매끈한 표면에서의 정적 접촉각

θ_w : 거친 표면에서의 정적 접촉각

r : 거칠기 상수(액체와 고체 간 실제 접촉면적/액체방울의 투영면적)

Wenzel[7]은 거칠기가 존재하는 표면에서의 접촉각이, 그 표면이 편평할 때의 접촉각과 거칠기 상수(r)에 비례한다고 식(2)와 같이 설명하였다. Wenzel 이론에서 거칠기 상수 r 은 액체방울의 투영면적과 액체와 고체 간 실제

접촉면적의 비로 나타낸다. 그런데 액체방울이 고체 표면과 완전히 접촉하고 있다고 가정하므로 거칠기 상수 r 은 항상 1보다 큰 값을 가진다. 이를 통해, θ 가 90° 보다 작은 친수성 표면에서는 거칠기가 증가할수록 접촉각이 감소하고 θ 가 90° 보다 큰 소수성 표면에서는 거칠기가 증가할수록 접촉각이 증가할 것임을 알 수 있다.

Cassie-Baxter[8]의 이론에서는 액체방울이 고체 표면과 완전히 접촉하고 있는 것이 아니라, 고체 표면, 그리고 고체와 액체 사이의 갇힌 공기와 각각 접촉하고 있다고 가정하여 식(3)과 같이 설명하였다.

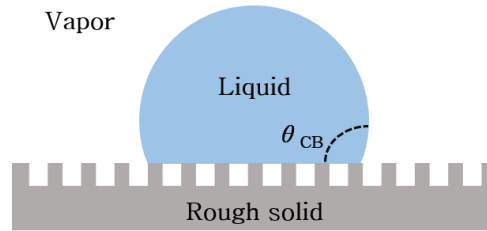


Figure 3. Schematic diagram of a static contact angle of liquid droplet on a rough surface: Cassie-Baxter model [8].

$$\cos \theta_{CB} = f_s \cos \theta + f_{air} \cos \theta_{air} \quad (3)$$

θ : 매끈한 표면에서의 정적 접촉각

θ_{CB} : 거친 표면에서의 정적 접촉각

θ_{air} : 액체와 기체의 계면에서의 정적 접촉각

f_s : 액체와 고체 간 실제 접촉면적/액체방울의 투영면적

f_{air} : 액체와 기체 간 실제 접촉면적/액체방울의 투영면적

2.2. 폴리비닐리덴플루오라이드

Polyvinylidene fluoride (PVDF)는 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 의 반복단위(repeating unit)로 이루어져 있으며 59.4wt.%의 불소와 3wt.%의 수소를 포함하는 반결정성(semicrystalline) 고분자로 결정화도는 35~70% 범위이며, 사슬 형태(chain conformation)에 따라 α , β , γ , δ , ϵ phase의 5가지 결정구조를 가진다[10, 11].

이 중 α , β phase가 가장 일반적이며, Figure 4에서 보는 것과 같이 α -phase는 쌍극자 모멘트가 불규칙 배향을 이루고 있지만, β -phase의 경우 all-trans conformation이기 때문에 극성(polar)이며 모든 쌍극자 모멘트가 같은 방향을 향하고 있다[12]. 이에 β -phase에서는 자발적으로 분극이 발생하여 압전 특성을 보인다[13]. 압전 현상은 압전 물질 내부에서 전기적 성질을 갖는 이온의 상대적 위치가 기계적 변형·진동에 의해 변하면서 전극과 압전 물질의 계면에서 전하 밀도가 변화하여 전기에너지가 발생하는 현상이다[14].

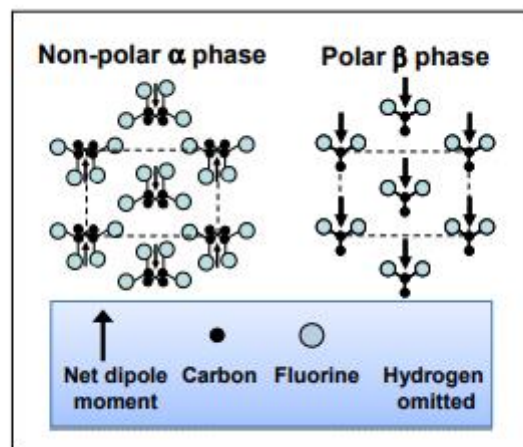


Figure 4. The unit cell of α and β phase crystalline within PVDF [12].

불소 원자의 지름은 0.270nm로 탄소 사슬이 제공하는 공간(0.256nm)보다 크기 때문에 β -phase에서는 이웃하는 불소 원자끼리 겹침이 발생하고, 이를 줄이기 위해 CF_2 그룹이 좌우로 휘면서 α -phase나 γ -phase로 전환되려는 경향이 있다. 이에 일반적인 상황에서 α -phase가 β -phase에 비해 쉽게 형성되며[15], PVDF를 이용하여 압전성을 구현하기 위해 α -phase가 β -phase로 변하도록 하는 과정이 필요하다. 이를 분극(poling)이라 하며, 일반적으로 특정 온도에서 강한 전기장을 가해주거나 연신과 같은 기계적 변형 과정을 거침으로써[16] 또는 극성 용액에서 캐스팅하거나[17] 나노 필러를 첨가함으로써 이루어진다. 또한 전기방사의 경우 과정 중에 강한 전기장과 잡아당기는 힘이 작용하므로 in-situ 분극이 가능하다[12, 18].

이산화탄소 배출량 감축의 시급함으로 재생가능에너지가 관심을 받고 있는 가운데, 압전 물질을 이용하면 인체의 움직임으로부터 에너지 하베스팅이 가능하며, 세라믹 압전 물질과 비교하여 고분자 재료는 유연성이 있다는 장점을 가진다[19]. 실제로 PVDF와 lead zirconate titanate(PZT) 물질을 신발에 내장하여 걸을 때 에너지가 발생하도록 한 연구[20], 배낭의 어깨 끈에 PVDF 필름을 내장하여 에너지를 발생시킨 연구[21] 등이 있다. 또한 Li 등[22]과 Vatansever 등[23]은 비나 바람과 같은 자연현상으로부터의 힘을 압전 물질을 이용하여 에너지로 전환하는 연구를 진행하였다.

PVDF는 C-F 결합의 존재로 본래 25mN/m의 낮은 표면 에너지를 가진다. 이에 선행연구들에서는 PVDF를 이용하여 다공성 표면을 형성시키면 소수성이 더욱 향상될 것이라 예상하였고, 표면 형태를 조절하는 방법 중 하나로 비용매 유도 상분리를 이용하였다[24, 25]. 비용매 유도 상분리는 고분자 멤브레인을 만드는 방법 중 하나로, 균일한 고분자 용액이 액체로부터 고체 상태로

옮겨가는 demixing 과정으로 묘사된다. 용매에 녹인 고분자 용액을 캐스팅하고 비용매가 포함된 침전욕에 침지하면 용매와 비용매의 교환이 이루어지고, 이 때 고분자 용액의 조성이 변하면서 용해도 한계를 나타내는 바이노달(binodal) 곡선을 지나 침전이 일어난다[26]. 용매의 종류, 증발시간, 침전욕의 조성 및 온도, 고분자 용해 온도, 첨가제 등이 침지-침전법에 의해 형성된 고분자 막의 표면 형태, 성능 및 특성에 영향을 미칠 수 있는 요인이라 밝혀져 있다[27].

PVDF의 비용매 유도 상분리에서는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), N, N-dimethylacetamide(DMAc), N, N-dimethylformamide(DMF)를 용매로 물을 비용매로 많이 사용한다. 용매의 선정은 주로 Hansen의 용해도 상수(solubility parameter)에 기반하며, 이는 식(4)와 같이 Hildebrand의 용해도 상수를 분산력, 극성력, 수소결합력의 합으로 표현한 것이다. 식(5)는 두 용해도 상수 간 차이를 나타낸 것으로 Δ 값이 작을수록 고분자와 용매 간 친화력이 증가한다[28, 29]. 선행연구들에서 PVDF의 상분리에 이용한 몇몇 용매와 비용매의 용해도 상수와 PVDF-용매 또는 비용매 간의 용해도 상수 차를 Table 1에 제시하였다.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4)$$

δ : Hildebrand의 용해도 상수

δ_d : 분산력에 의한 용해도 상수

δ_p : 극성력에 의한 용해도 상수

δ_h : 수소결합력에 의한 용해도 상수

$$\Delta = [(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2]^{1/2} \quad (5)$$

Table 1. Hansen solubility parameters of common solvents and non-solvents for PVDF

(unit: MPa ^{1/2})	δ_d	δ_p	δ_h	δ	Δ
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	17.2	12.5	9.2	23.2	0.00
Solvent for PVDF					
N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)	18.0	12.3	7.2	23.0	2.16
Dibutyl phthalate (DBP)	17.8	8.6	4.1	20.2	6.45
N, N-dimethylacetamide (DMAc)	16.8	11.5	10.2	22.7	1.47
N, N-Dimethylformamide (DMF)	17.4	13.7	11.3	24.8	2.43
Non-solvent for PVDF					
Water	15.5	16.0	42.4	22.1	33.43
n-butyl alcohol	16.0	5.7	15.8	23.2	9.6
Ethyl alcohol	15.8	8.8	19.4	26.5	10.5
Methyl alcohol	15.1	12.3	22.3	29.6	13.3
n-propyl alcohol	16.0	6.8	17.4	24.6	10.1
2-propanol	15.8	6.1	16.4	23.6	9.73
n-octyl alcohol	16.0	5.0	11.9	20.6	8.06

침전욕의 조성이나 온도는 상전이 동안 액-액 상분리와 고-액 상분리 중 어떤 메커니즘이 더 지배적으로, 또는 선행하여 나타나는지를 변화시킴으로써 형성된 고분자 막의 표면 형태와 특성에 영향을 미친다. Young 등의 연구에 따르면 물과 같은 strong non-solvent에 의해서는 액-액 상분리가 지배적으로 일어나며 표면에 두꺼운 스킨이 형성되고 막 전체적으로 손가락 형태의 거대 기공이 형성되는 반면, n-octyl alcohol과 같은 soft non-solvent에 의해서는 고-액 상분리, 즉 결정화가 지배적인 침전이 일어나며 구형 입자로 구성된 균일한 표면 형태가 형성됨을 확인하였다[30].

또한 Cheng 등의 연구에서는 응집욕의 온도를 25℃에서 65℃로 올렸을 때, 구결정으로 구성된 대칭적 구조가 두꺼운 표면을 가진 비대칭적 구조로 변하는 것을 확인하였다(Figure 5). 결정구조 분석 결과, 25℃에서 형성된 멤브레인의 경우 β -phase가 지배적이면서 α , β -phase가 공존하였으나, 65℃에서 형성된 멤브레인의 경우, α -phase에 해당하는 피크만 관찰되어 결정학적인 차이를 보였다[31].

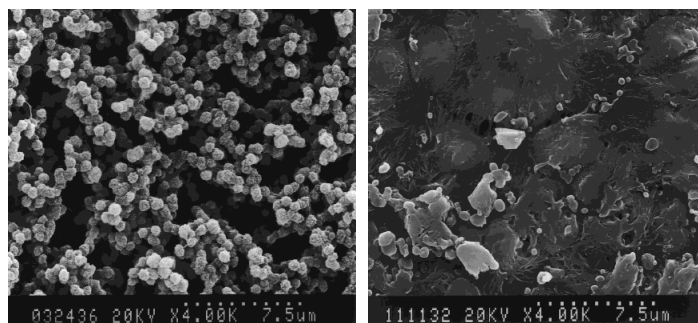


Figure 5. SEM images of the membranes prepared by immersion dope in n-octyl alcohol bath at (left) 25℃, (right) 65℃ [31].

M.G. Buonomenna 등은 용매로 DMAc, 비용매로 n-octyl alcohol을 사용하여 25, 60℃의 2가지 온도 조건에서 PVDF 멤브레인을 만들었고, 그 결과 두 조건 모두에서 고-액 상분리(결정화)가 액-액 상분리에 선행하는 입자성의 표현 형태를 관찰하였다(Figure 6). 그러나 결정구조 분석 결과 25℃에서 처리한 경우 β -phase가 지배적이면서 α , β -phase가 공존함을 확인하였고, 60℃에서 처리한 경우 α -phase에 해당하는 피크만 관찰할 수 있었다[32].

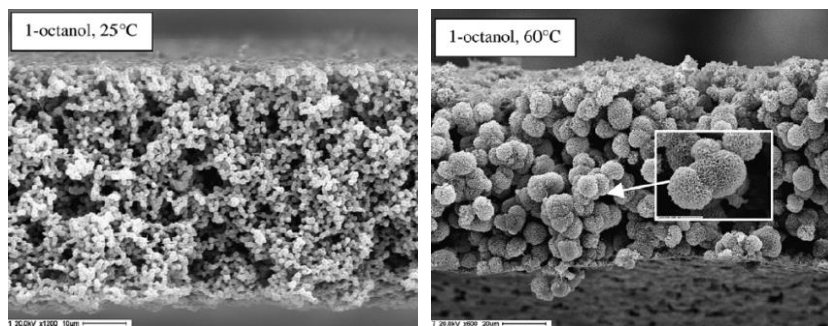


Figure 6. SEM images of cross-section of PVDF membranes prepared using n-octyl alcohol as non-solvent at different precipitation temperature: 25℃ and 60℃ [32].

Kuo 등은 낮은 표면 에너지를 가지는 불소계 고분자인 PVDF를 이용하여 멤브레인을 제조할 때 다공성 표면을 부여하면 소수성이 향상될 것이라 예상하였다. 비용매 침전욕으로 물을 이용하였을 경우 치밀한 구조의 표면이 형성되었고 정적 접촉각이 84° 였지만, n-propyl alcohol을 침전욕으로 이용하였을 때 상호 연결된 다공성 표면(Figure 7)을 얻었으며 정적 접촉각 148° 를 보이는 소수성 표면을 구현하였다[24].

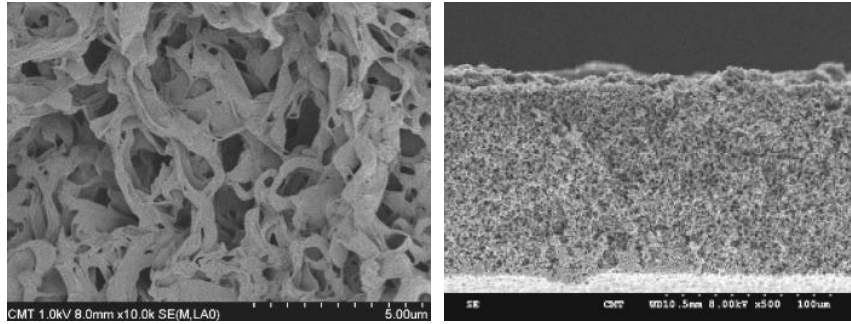


Figure 7. SEM images of PVDF membranes prepared by using n-propyl alcohol as coagulant: (left) surface (right) cross-section [24].

이는 비용매의 응고능력(coagulation ability)과 연관이 있으며, 이를 PVDF와 비용매의 용해도 상수 차이로 설명하고 있다. PVDF와 물의 용해도 상수 차이는 $33.43\text{MPa}^{1/2}$ 이지만 PVDF와 n-propyl alcohol의 용해도 상수 차이는 $10.1\text{MPa}^{1/2}$ 이며, 이에 strong non-solvent인 물을 침전욕으로 사용할 시, 즉각적인 액-액 상분리가 일어나는 것이다.

뿐만 아니라 Peng 등[25]도 다공성 표면 형태의 PVDF 멤브레인이 소수성을 향상시킬 것이라 기대하였고, 비용매 유도 상분리를 통해 소수성 표면을 구현하고자 하였다. 물을 침전욕으로 사용하였을 때 정적 접촉각이 85.2° 였으며, 이 때는 정적 접촉각 82° 를 보인 PVDF pellet을 hot pressing 하여 얻은 멤브레인과 같이 매끈한 표면을 보였다. 그러나 Kuo 등[24]의 연구에서와 마찬가지로 침전욕에 50wt.% 이상의 DMAc를 혼합하여 soft non-solvent 환경을 만들어 줌으로써 스펀지와 같은 등방성(isotropic)의 다공성 표면을 얻었으며 정적 접촉각 140° 의 소수성이 구현되었다.

Xianfeng Li 등은 용매로 DMAc와 dibutyl phthalate(DBP)의 혼합액을, 비용매로 ethyl alcohol을 사용하여 PVDF 멤브레인을 만들었으며, 이 때 비용매 침지 전 냉각시간을 조절하여 그 영향을 살펴보았다. 냉각시간 300초 조건에서 정적 접촉각 158° , roll-off angle 6° 로 초수소성을 구현하였고, 이 때 Figure 8과 같이 꽃잎 모양의 집합체와 구결정이 동시에 형성된 표면 형태를 관찰할 수 있었다[33].

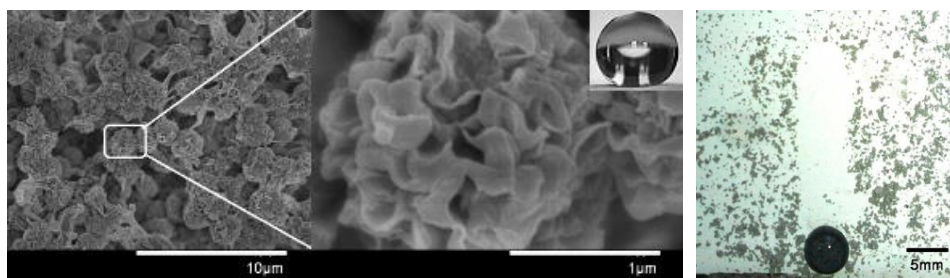


Figure 8. Morphological evolution of the sample prepared with quenching times of 300s from the DBP system (15wt.%) and image showing the superhydrophobic and self-cleaning properties [33].

II. 실험

1. 시료 및 시약

1.1. 시료

본 연구에서는 영풍필텍스(한국)에서 구입한 100% 폴리에스터 평직물을 정련하여 사용하였으며 상세한 정보는 Table 2에 정리하였다.

Table 2. Characteristics of polyester fabric

Yarn count (in inch × inch)	75d/72f(warp), 150d/144f(weft)
Yarn type	Draw textured yarn
Weave type	Plain weave
Weight (g/m ²)	108.0
Thickness (mm)	0.21
Fabric density (in inch)	144 × 80

1.2. 시약

정련에는 60% sodium dodecylbenzenesulfonate(화학용)와 99% sodium carbonate anhydrous(일급)를 대정케미컬(한국)에서 구입하여 사용하였다.

초소수성 가공을 위해서는 고분자로 중량평균분자량(M_w) ~275,000, 수평균분자량(M_n) ~107,000인 polyvinylidene fluoride, pellet을 Sigma Aldrich(미국)에서 구입하여 사용하였고, 용매로 99.5% N, N-dimethylacetamide(특급)를 비용매로 99.9% n-octyl alcohol(일급)를 대정케미컬(한국)에서 구입하여 사용하였다.

투과 성능의 투습도 측정 시에는 Showa(일본)의 calcium chloride, granular(일급)을 구입하여 사용하였다.

2. 실험 방법

2.1. 정련

액량비 1:30으로 60% sodium dodecylbenzenesulfonate 5g/l, 99% sodium carbonate anhydrous 5g/l로 만든 정련액의 온도를 90℃까지 높인 후 정련을 실시하였다. 폴리에스터 직물을 정련액에 침지하고 1시간 동안 정련 후 증류수로 수세하여 상온에서 자연건조 하였다.

2.2. 초소수성 가공

각 단계의 처리가 표면 형태 및 초소수성에 미치는 영향을 각각 살펴보기 위해 시료는 PVDF 용액을 단독으로 코팅한 경우와 PVDF 용액 코팅 후 비용매까지 처리한 경우의 두 가지로 나누어 제조하였고, 조건에 따른 시료 코드를 Table 3에 정리하였다.

시료 코드에서 S, P, NS는 각각 solvent, polymer, non-solvent를 의미하며 P 뒤에 숫자는 PVDF의 농도로 단위는 mg/ml이다. 예를 들어, SP10NS는 농도 10mg/ml의 PVDF용액을 코팅한 뒤 비용매까지 처리한 시료를 의미한다.

2.2.1. PVDF 용액 제조

PVDF 용액을 제조하기 위해 N, N-dimethylacetamide(DMAc)를 용매로 사용하여 70℃에서 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 용해하였다[25, 34]. 이

때, 농도를 10~70mg/ml 범위에서 10mg/ml 단위로 조절하였다. 농도에 따라 완전히 용해된 균일한 용액을 얻기 위해 10, 20mg/ml는 1시간, 30, 40, 50mg/ml는 2시간, 60, 70mg/ml는 2시간 30분으로 용해시간을 다르게 설정하였다. 일정 용해시간 경과 후 용해를 완료하고 25℃까지 온도를 낮추어 dip-coating 방식으로 PVDF 용액을 폴리에스터 직물에 2초간 코팅한 후 상온에서 자연건조 하였다.

2.2.2. 비용매 처리

시료에 비용매까지 처리하는 경우, 2.2.1. 에서 언급한 방법에 따라 PVDF 용액을 코팅한 후 바로 이어 비용매로 사용한 n-octyl alcohol에 2초간 침지하였다 꺼내어 상온에서 자연건조 하였다.

Table 3. Specimen code and description of the experimental process

Code		Description
UT	Untreated	
SP10~70		Specimen coated with only PVDF solution of 10~70mg/ml concentration
SP10~70NS		Specimen coated with PVDF solution of 10~70mg/ml concentration and continuously treated with n-octyl alcohol

3. 시료의 특성 분석 및 평가

3.1. 표면 형태

시료의 표면 형태는 전계방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope; FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 관찰하였다. 시료 표면에 전자가 쌓이는 charge-up 현상을 방지하기 위해 측정 전 스퍼터 코터(Sputter coater, EMACE200, Leica microsystems, Austria)를 이용하여 아르곤 가스 하에 전류 30mA, 압력 0.05mbar, 분사구와 시료간 거리 50mm로 하여 180초 간 백금 코팅(두께 약 15nm)을 하였다.

시료 표면에 PVDF 결정으로 인해 형성된 거칠기의 수준을 확인하기 위하여 이미지 분석 프로그램인 이미지 J(Image J, National institutes of health, USA)를 이용하였다. 10,000배로 촬영한 FE-SEM 이미지 상의 scale bar 길이를 먼저 측정하고, 결정의 지름을 측정하여 scale bar에 대한 비율로 실제 값을 환산하였다. 각 이미지 상에서 5군데를 골라 측정하고 평균값을 나타냈다.

3.2. 화학적 조성

화학적 조성은 FE-SEM에 부착되어 있는 에너지분산형 분광분석 장치(Energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS, Aztec, Oxford instruments, UK)를 사용하여 분석하였다. 시료 표면에서 검출된 각 화학성분을 각기 다른 색으로 나타낸 mapping image를 추출하였으며 성분함량을 wt.%로 확인하였다.

3.3. 표면 젖음성

3.3.1. 정적 접촉각

정적 접촉각은 접촉각 측정기(Theta lite optical tensiometer, KSV Instruments, Finland)를 이용하여 측정하였다. 측정하고자 하는 시료를 잘라 슬라이드글라스 위에 올리고 평평하게 놓이도록 셀로판테이프를 이용하여 고정하였다. 수직 방향 위에서 $3.5\mu\text{l}$ 의 증류수를 적하시켜 3초 후의 접촉각을 측정하였고, 조건 별로 $5\text{cm} \times 10\text{cm}$ 크기의 시료를 3개씩 만들어 각기 다른 위치에서 측정한 5회 측정치를 평균, 소수점 둘째 자리에서 반올림하여 나타냈다.

3.3.2. Shedding angle

Shedding angle은 접촉각 측정기(Theta lite optical tensiometer, KSV instruments, Finland)를 이용하여 Zimmermann 등[35]이 연구에서 제시한 방법으로 측정하였다(Figure9). 정적 접촉각 측정 시와 마찬가지로 슬라이드글라스 위에 부착한 시료를 준비하고 85° 로 미리 기울여 놓은 받침대 위에 양면 테이프로 고정하였다. 수직 방향 1cm 위에서 $12.5\mu\text{l}$ 의 증류수를 적하시켜 2cm 이상 굴러가는 최소 각도를 측정하였고, 이 때 받침대의 각도는 85° 부터 시작하여 1° 씩 조절하였다. 그러나 10° 에서 roll-off가 일어난 시료의 경우, 그 이하의 각도에서는 좀 더 상세한 값을 얻기 위해 0.5° 씩 조절하며 측정하였다. 조건 별로 $5\text{cm} \times 10\text{cm}$ 크기의 시료를 3개씩 만들어

각기 다른 위치에서 측정한 5회 측정치의 평균 값을 나타냈으며, 85° 에서 roll-off가 일어나지 않은 시료에 대해서는 그래프 상에 $> 90^\circ$ 로 표기하였다.

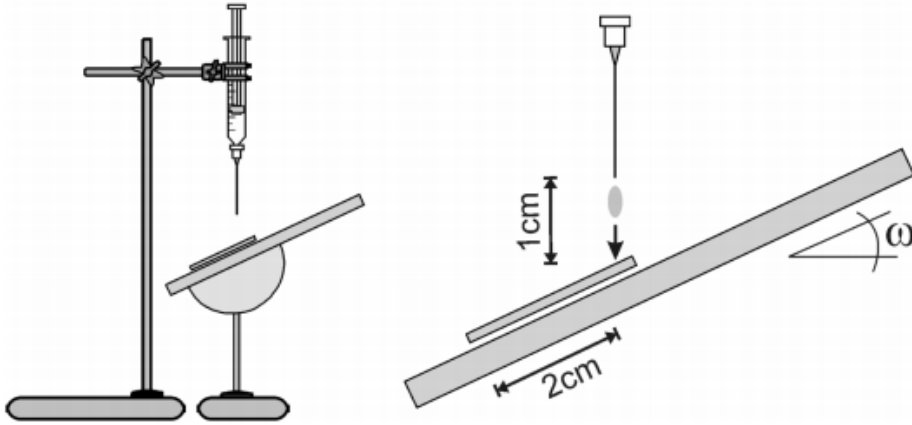


Figure 9. Schematic diagram of the experimental equipment for measurement of water shedding angle [35].

3.4. 압전 성능

압전 성능을 확인하기 위해 시료로부터의 출력 전류를 전기화학분석장치(High power electrochemical analyzer, Iviumstat.h, Ivium Technologies, Netherlands)를 이용하여 측정하였고, 출력 전압은 저전압계(Nanovoltmeter, 2182A, Keithley, USA)를 이용하여 측정하였다.

출력 전류와 전압을 측정하기 위해 상·하부에 전극이 연결된 시료를 제작하였고, 그 구조를 Figure 10에 나타냈다. 인듐 산화주석(Indium tin oxide; ITO)이 코팅된 폴리에스터 필름을 하부전극으로 알루미늄 호일을 상부전극으로 하여 상·하부 전극에 각각 에나멜로 피복된 구리 전선을 연결하고 폴리이미드 테이프로 봉합하였다. 상·하부 전극에 연결된 전선의 끝을 측정 기기에 연결한 후 수동으로 시료의 양 끝을 화살표 방향으로 당겨 반복적인 굽힘을 주면서 60초 동안 출력 전류와 전압을 측정하여 그래프로 변환하였다.

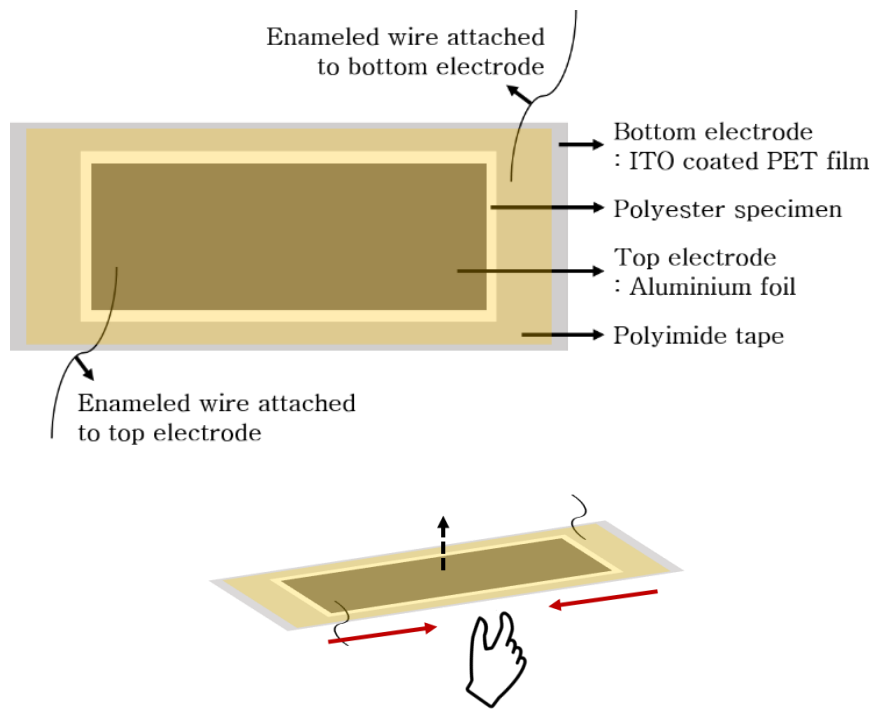


Figure 10. Schematic diagram of the prepared specimen for measurement of output current and voltage.

3.5. 투과 성능

3.5.1. 공기 투과도

미국재료시험협회(American society for testing and materials; ASTM)의 D737-04(2016) [36]에 따라 공기 투과도 시험장치(FX 3300, TEXTTEST, Switzerland)를 이용하여 공기 투과도를 측정·비교하였다.

시험장치의 측정 헤드 면적이 38.3cm^2 인 것을 감안하여 조건 별로 $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ 인 시료를 3매씩 준비하여 125Pa의 압력 하에 총 5군데에서 측정하여 평균하였고 CFM(cubic feet per minute) 단위를 사용하여 표기하였다. 측정 전 시료는 온도 $21 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도 $65 \pm 5\%$ 의 항온·항습기에서 컨디셔닝 하여 준비하였다.

3.5.2. 투습도

투습도는 한국산업표준 KS K 0594(2015) [37]의 염화칼슘법에 따라 측정·비교하였다. 실험 전 투습컵을 40℃로 예열하여 준비하였고, 각 조건 별로 지름 약 70mm의 시험편을 3매씩 준비하였다. Figure 11과 같은 투습컵에 33g의 염화칼슘을 넣고 약 손가락을 이용하여 표면이 평평해지도록 하였다. 염화칼슘과 3mm의 간격을 유지하도록 시험편을 올리고 패킹과 링을 순차적으로 올린 뒤 나비 너트로 고정하였고, 테이프를 이용하여 측면을 한번 더 밀봉하였다.

준비된 시험체를 온도 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$, 상대습도 $90\pm 5\%$ 의 항온·항습기에 넣고 1시간 후 시험체를 꺼내어 바로 질량 a_1 을 측정하였다. 이어 다시 시험체를 1시간 동안 항온·항습기에 넣어두었다 꺼내어 바로 질량 a_2 를 측정하였다.

$$P = \frac{a_2 - a_1}{S} \times 24 \quad (6)$$

P: 투습도($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)

$a_2 - a_1$: 1시간 경과 후 시험체의 질량 변화(g/h)

S: 투습 면적(m^2)

식(6)으로 투습도를 계산하여 3회 측정값을 평균하였으며, 평균값은 소수점 셋째 자리에서 반올림하여 표기하였다. 본 연구에서 투습 면적 S는 염화칼슘에 노출되어 있는 시험편의 지름 6cm를 기준으로 계산하여 0.002826m^2 로 하였다. 24를 곱하여 준 것은 1시간 동안의 단위면적 당 투습도를 1일 기준으로 표시하기 위함이다.

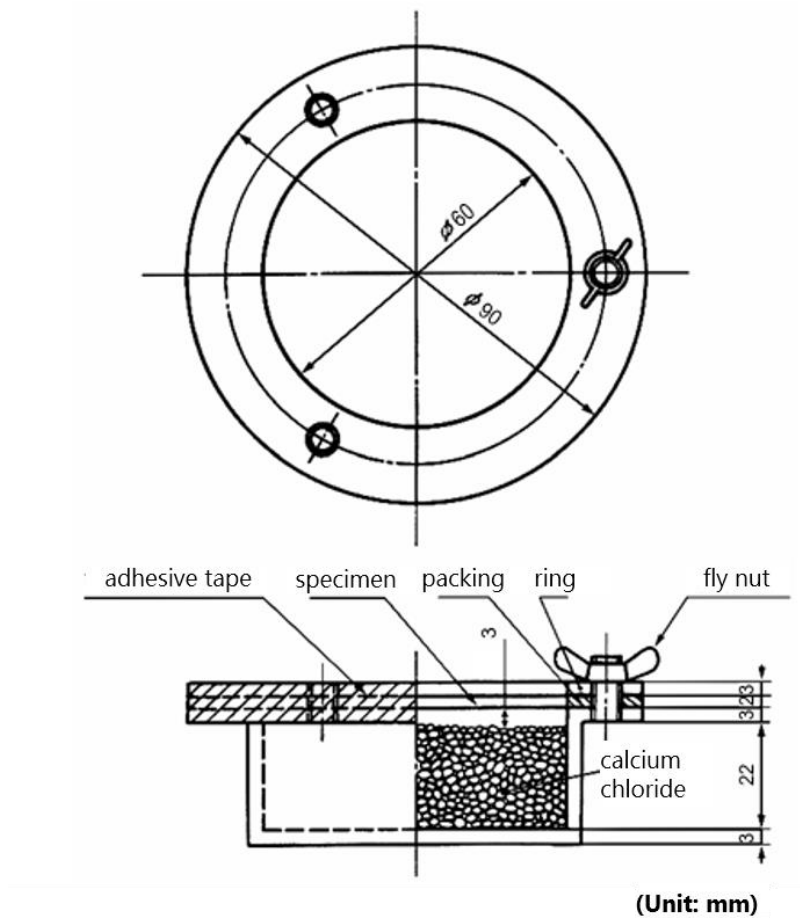


Figure 11. Schematic diagram of the experimental equipment for measurement of water vapor permeability via calcium chloride method [37].

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. PVDF 농도 및 비용매 처리 유무에 따른 특성 변화

1.1. PVDF 용액 단독 처리 시 표면 형태

Polyvinylidene fluoride(PVDF) 용액 단독 처리 시, PVDF 용액의 농도에 따른 시료의 표면 형태 차이를 관찰하였으며, 이를 Figure 12에 나타냈다.

우선 PVDF가 시료 전면에 고르게 도포되었는지 확인하기 위해 500배로 확대하여 표면 형태를 살펴보았다. 농도 10, 20mg/ml 조건의 경우, 미처리 시료와 비슷한 구조를 보였으며, 개개의 섬유 가닥을 선명히 관찰할 수 있을 정도로 PVDF가 시료 표면에 충분히 도포되지 않았음을 확인하였다. 농도 30mg/ml 조건에서부터 PVDF가 시료 전면에 고르게 부착되기 시작하였으며, 농도가 증가할수록 섬유 사이의 공간까지 매우며 두껍게 코팅이 이루어졌다. 이에 농도 70mg/ml 조건에서는 경·위사 두 가닥이 교차하는 구조를 확인하기 어려웠다.

PVDF용액의 농도에 따라 섬유 표면에 형성된 결정의 형태를 좀 더 자세히 분석하기 위해 10,000배로 확대하여 표면 형태를 살펴보았다. 이 때, Image J 프로그램을 이용한 결정크기 분석 결과를 Figure 12에 함께 제시하였다. 농도 10mg/ml 에서는 미처리 조건과 같이 매끈한 표면 형태가 나타났고, 농도 20mg/ml 조건부터는 섬유 표면에 완전한 구결정의 형태는 아니지만 bump가 관찰되기 시작하였다. 농도 40mg/ml 조건부터는 섬유 표면에 지름 약 2.59~6.90 μ m 수준인 구결정이 빼곡하게 형성되었음을 확인하였다.

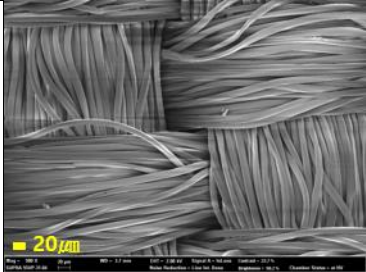
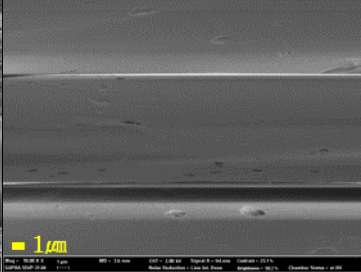
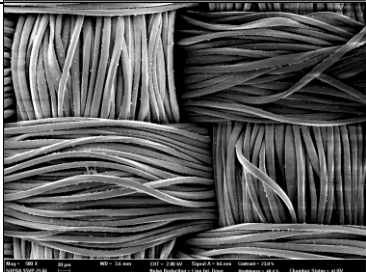
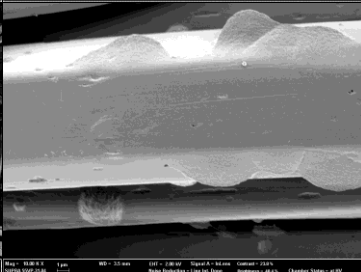
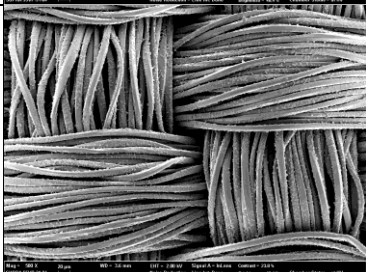
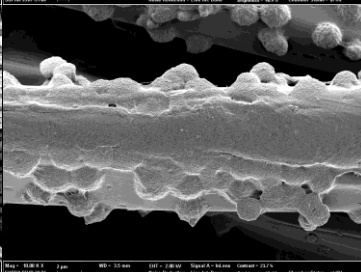
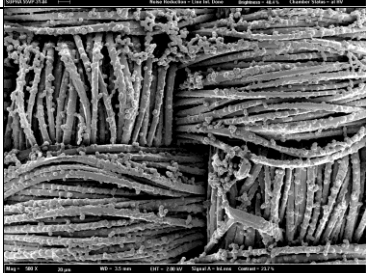
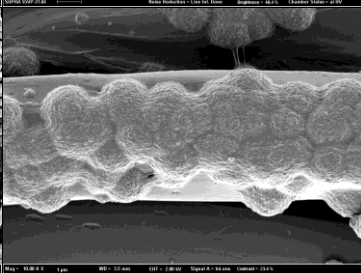
Specimen	Average diameter of PVDF spherulites (μm)	Magnification	
		$\times 500$	$\times 10,000$
UT	—		
SP10	—		
SP20	—		
SP30	—		

Figure 12. SEM images depicting the change in surface morphology of only PVDF solution coated polyester fabrics under various solution concentration.

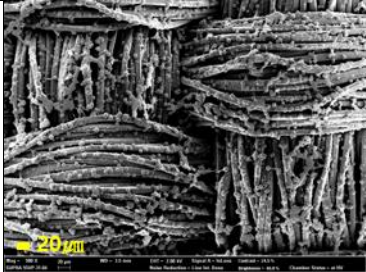
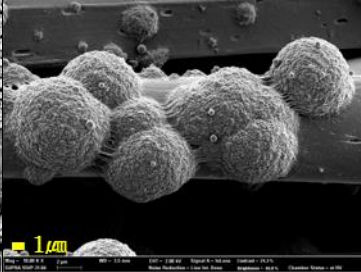
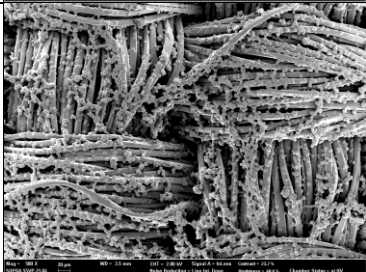
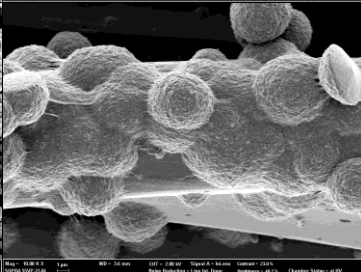
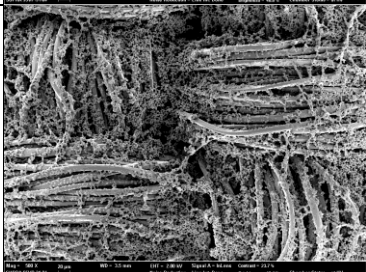
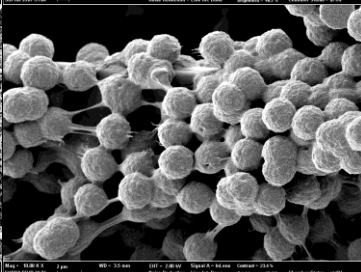
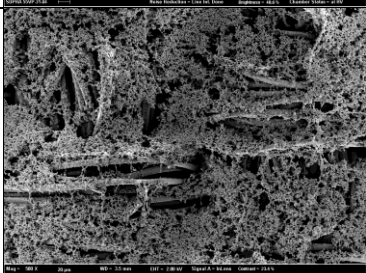
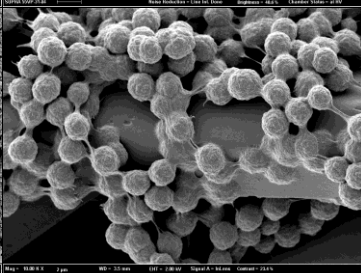
Specimen	Average diameter of PVDF spherulites (μm)	Magnification	
		$\times 500$	$\times 10,000$
SP40	6.90 ± 0.41		
SP50	5.29 ± 0.16		
SP60	2.81 ± 0.04		
SP70	2.59 ± 0.03		

Figure 12. SEM images depicting the change in surface morphology of only PVDF solution coated polyester fabrics under various solution concentration (continued).

1.2. PVDF 용액 및 비용매 처리 시 표면 형태

PVDF 용액 및 n-octyl alcohol 처리 시 농도에 따른 시료의 표면 형태 차이를 관찰하였으며, 이를 Figure 13에 나타냈다.

우선 n-octyl alcohol 처리에 의해 다양한 농도의 PVDF가 시료 표면을 덮는 양상을 확인하기 위해 500배로 확대하여 표면 형태를 살펴보았다. 농도 10, 20mg/ml 조건의 경우, 미처리 시료와 비슷한 구조를 보였으며 개개의 섬유 가닥을 선명히 관찰할 수 있었다. 농도 30mg/ml 조건에서부터 PVDF가 시료 전면에 고르게 부착되기 시작하였으며, 농도가 증가할수록 두껍게 코팅이 이루어져 경·위사가 교차하는 직물의 구조를 확인하기 어려웠다. 30~50mg/ml에서는 PVDF 용액 단독 처리 시의 표면 형태와 비교하여 확연하게 시료 표면을 덮고 있는 결정들이 미세해짐을 관찰할 수 있었다(Figure 14).

섬유 표면에 형성된 결정의 형태를 좀 더 자세히 분석하기 위해 10,000배로 확대하여 표면 형태를 살펴보았고, Image J 프로그램을 이용한 응집크기 분석 및 결정크기 분석 결과를 Figure 13과 Figure 15에 나타냈다.

농도 10mg/ml에서는 등성등성 지름 230nm 수준의 구결정이 형성되었으나 비교적 매끈한 표면 형태가 관찰되었다. 부분적으로는 이러한 구결정들이 엉겨서 뭉쳐 있었으며 이 응집의 크기를 측정해본 결과, 길이방향으로 3.41~0.78 μm , 너비방향으로 2.00~0.84 μm 범위였다. 농도 20mg/ml에서는 지름 270nm 수준의 구결정이 형성되었고, 농도 10mg/ml 조건과 비교하여 결정들이 섬유 표면을 덮는 면적이 확연히 증가하였다. 응집들의 크기를 측정해본 결과, 길이방향 1.55~0.83 μm , 너비방향으로 1.33~0.52 μm 범위였다.

농도 30mg/ml 이상의 조건에서는 PVDF가 섬유 표면을 완전히 뒤덮었고, 농도 30, 40mg/ml에서는 지름 600~700nm 수준의 결정들과 그 결정들이 그물망 형태를 이루며 전체적으로 연결된 표면 형태가 나타났다. 농도가 더 증가함에 따라 결정들 간 연결성은 저하되고 PVDF가 구결정의 형태를 이루며 섬유 표면을 덮고 있었다. 이 때, 농도 증가에 따라 구결정의 형태는 더 뚜렷해지고 지름은 증가하여, 농도 60, 70mg/ml에서 지름 약 2.2 μ m 수준으로 나노 수준이었던 표면 거칠기가 마이크로 수준으로 변화되었다.

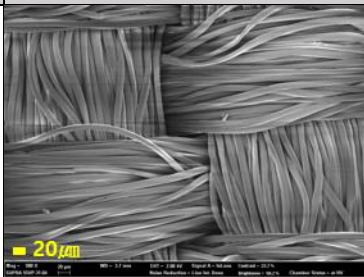
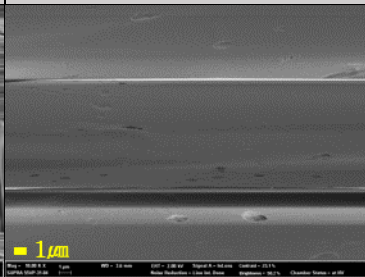
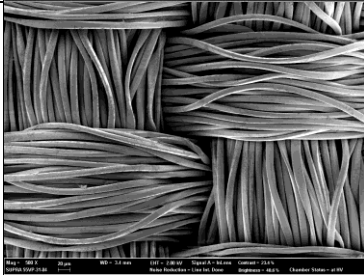
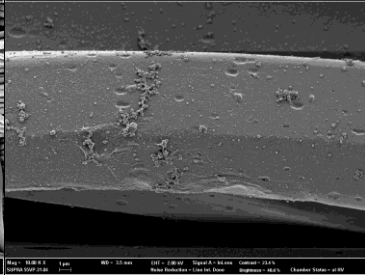
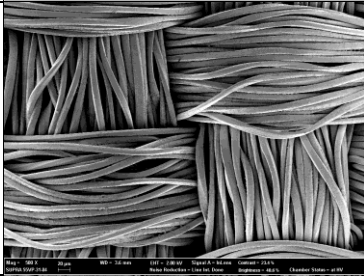
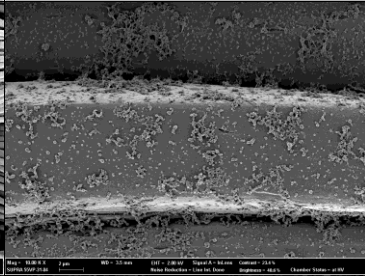
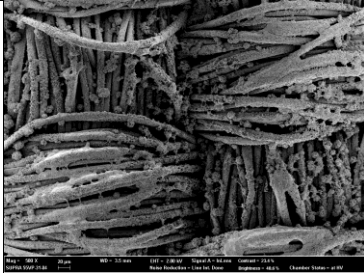
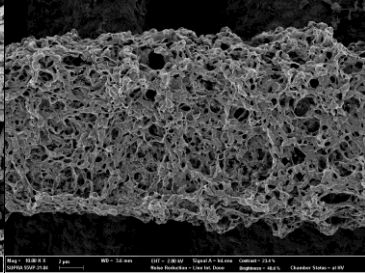
Specimen	Average diameter of PVDF spherulites (nm)	Magnification	
		×500	×10,000
UT	—		
SP10NS	229.63 ± 30.98		
SP20NS	269.16 ± 26.09		
SP30NS	600.01 ± 28.58		

Figure 13. SEM images depicting the change in surface morphology of PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics under various solution concentration.

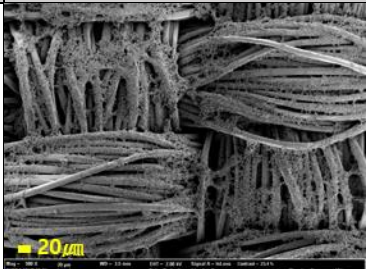
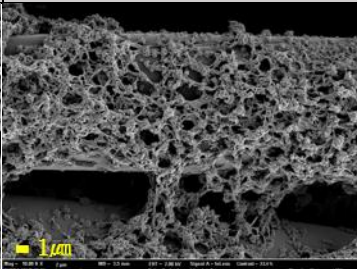
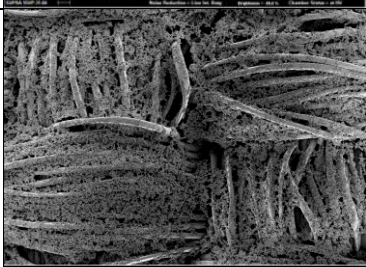
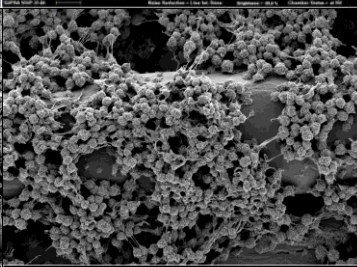
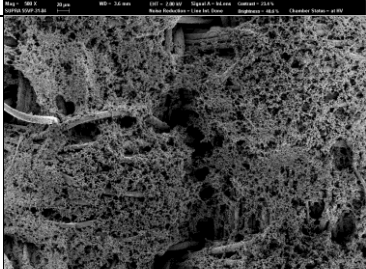
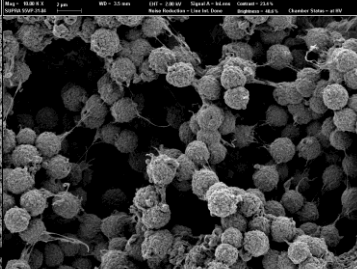
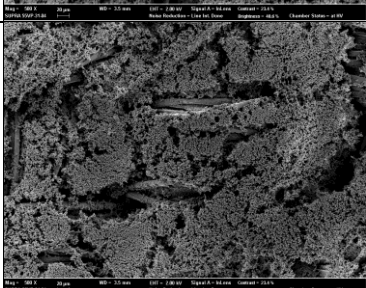
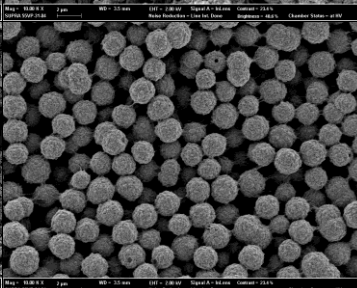
Specimen	Average diameter of PVDF spherulites (nm)	Magnification	
		×500	×10,000
SP40NS	691.43 ±42.38		
SP50NS	868.82 ±15.44		
SP60NS	2188.58 ±108.05		
SP70NS	2175.33 ±29.79		

Figure 13. SEM images depicting the change in surface morphology of PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics under various solution concentration (continued).

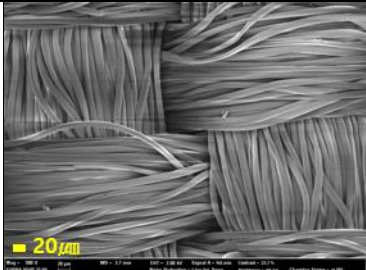
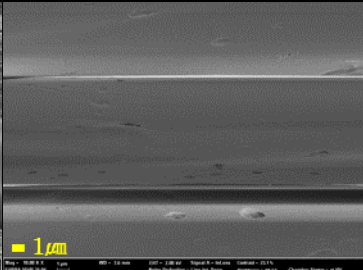

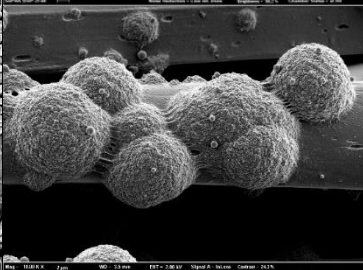
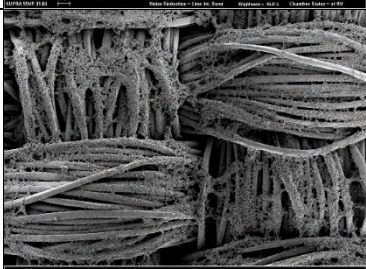
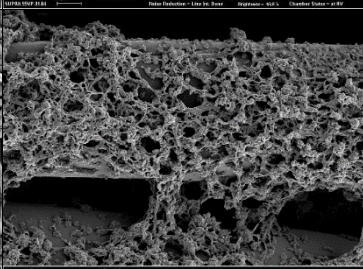
Specimen	Average diameter of PVDF spherulites (nm)	Magnification	
		×500	×10,000
UT	—		
SP40	6903.67 ± 412.92		
SP40NS	691.43 ± 42.38		

Figure 14. SEM images for comparison between only 40mg/ml PVDF solution coated and 40mg/ml PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics.

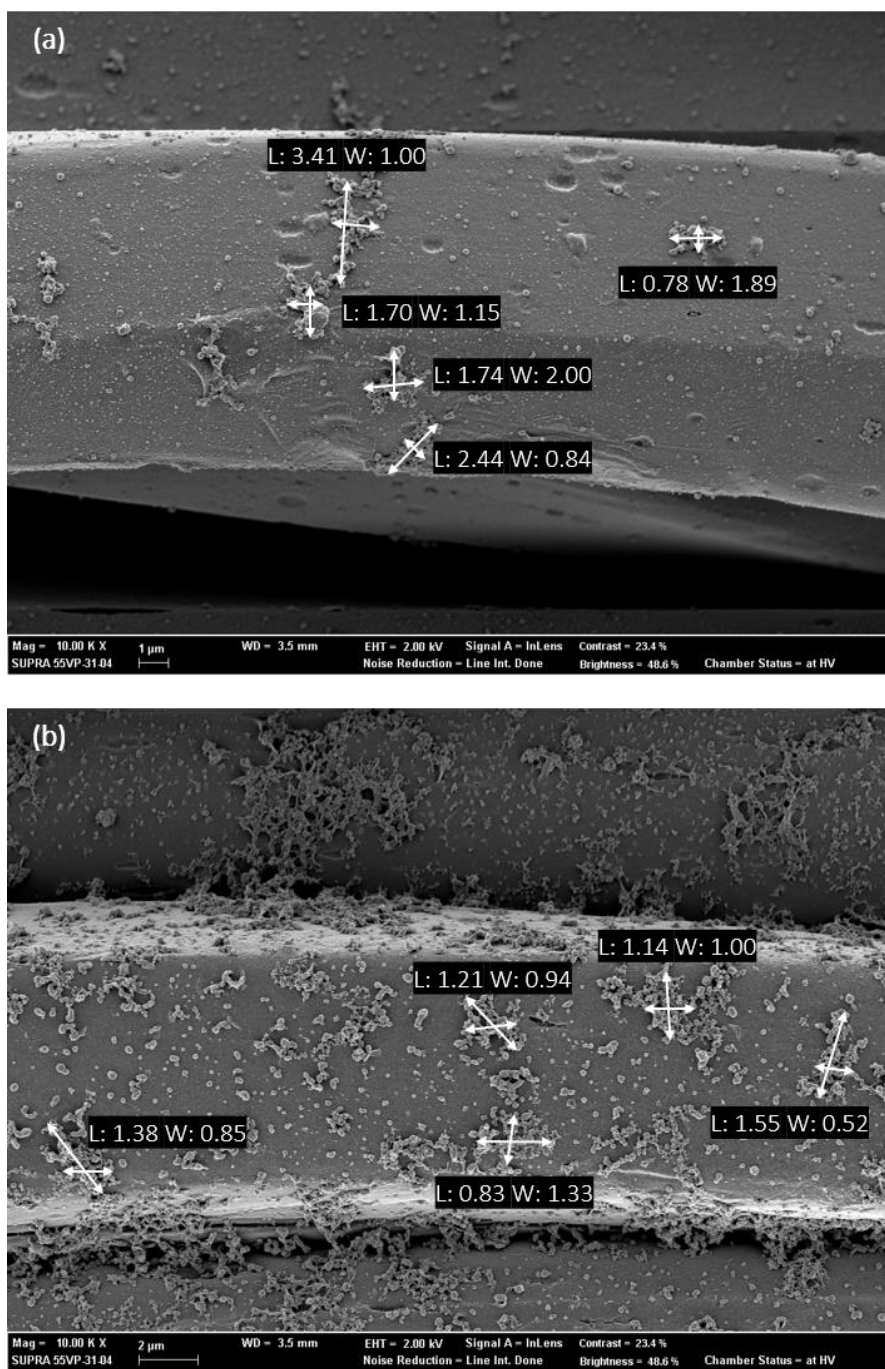


Figure 15. Size measurement of aggregation observed on the fabric surfaces coated with (a) 10mg/ml and (b) 20mg/ml PVDF solution and treated with n-octyl alcohol as a non-solvent (L: lengthwise, W: widthwise, unit: μm)

1.3. PVDF 용액 단독 처리 시 표면 젖음성

PVDF 용액 단독 처리 시 농도에 따른 시료 표면의 정적 접촉각과 shedding angle 값을 각각 Figure 16과 Figure 17에 제시하였다.

미처리 시료의 경우, 물방울 적하 1초 후 정적 접촉각이 86.2° 였으며 35초 만에 완전히 시료에 스며들었다. 농도 10, 20mg/ml 조건에서는 물방울 적하 1초 후 정적 접촉각이 각각 97.0° , 101.8° 였고, 미처리와 마찬가지로 물방울이 시료 표면에 닿자마자 스며들기 시작하여 55초와 103초 이내에 완전히 스며들어 친수 특성을 보였다. 그러나 미처리 시료에서 물이 평균 $1\mu\text{l/s}$ 의 속도로 스며든 것에 비해 평균흡수속도가 각각 $0.64\mu\text{l/s}$, $0.34\mu\text{l/s}$ 로 PVDF 용액의 농도가 증가할수록 물방울이 시료에 완전히 스며드는데 더 긴 시간이 소요됨을 확인하였다.

농도 30mg/ml 조건부터는 시료 표면에 닿은 물방울이 스며들지 않는 소수 특성을 보였다. 이 농도는 PVDF가 시료 표면에 고르고 뿔뿔하게 코팅되기 시작하였던 조건으로 130.1° 의 정적 접촉각을 보였다. 추가적인 농도 증가는 정적 접촉각을 약 140° 수준으로 증가시켰는데, 40mg/ml 보다 높은 농도에서는 농도에 따른 접촉각의 차이가 없었다. 농도 40mg/ml 이상의 조건에서 거칠기가 모두 수 μm 수준이었음을 감안할 때, PVDF를 이용한 표면 에너지 제어의 효과는 최소 농도 40mg/ml가 되어야 함을 확인할 수 있었다.

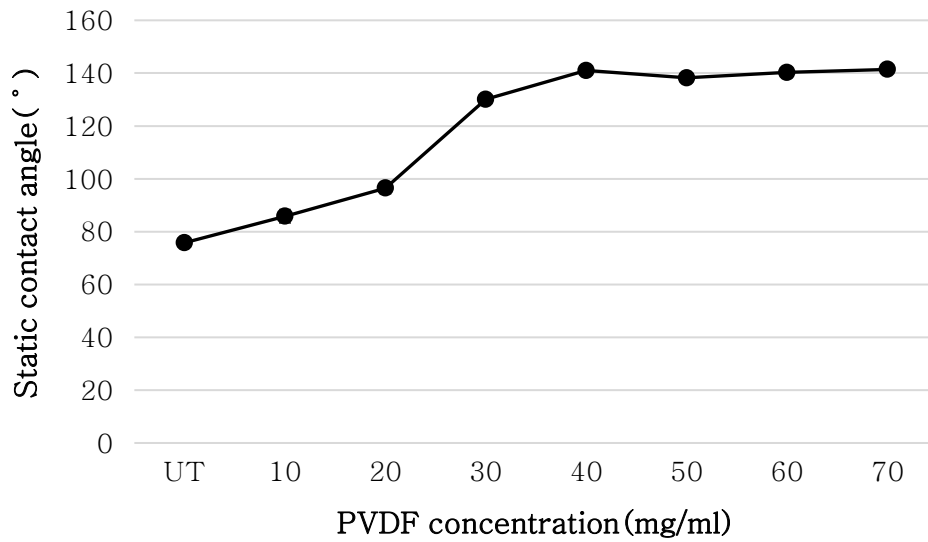
PVDF 용액 단독 코팅 시, shedding angle은 모든 조건에서 10° 이상을 보여, 초소수성의 기준을 충족하지 못하였고, 농도 30~70mg/ml 조건에서는 $46\sim 50^{\circ}$ 범위의 값을 보였다.

Park 등[2]은 폴리에스터 직물에 플라즈마 에칭을 통해 나노 수준의

거칠기를 부여하고, hexamethyldisiloxane(HMDSO)의 플라즈마 화학 기상 증착(plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD)을 통해 표면 에너지를 낮춤으로써 초소수성을 구현하였다. 직물은 경·위사가 교차하는 구조로 인해 고유의 마이크로 수준 표면 거칠기를 가지고 있음에도 불구하고 표면 에너지가 15.9mN/m인 HMDSO의 PECVD 단독 처리 시, 정적 접촉각 144.4°, shedding angle 40° 로 초소수성을 구현하지 못하였다. 그러나 1분의 플라즈마 에칭만으로도 나노 수준의 거칠기가 형성됨에 따라 정적 접촉각이 157.8° 로 증가, shedding angle이 7° 로 감소함을 확인 바 있다.

또한 Han 등[4]은 폴리에스터 직물에 알칼리 감량을 통해 나노 수준의 거칠기를 부여하고 불소계 화합물을 dip coating하여 표면 에너지를 낮춤으로써 초소수성을 구현하였다. 시료에 마이크로 수준의 고유 거칠기가 있었지만 소수화 물질 단독 처리 시, 정적 접촉각 131.3°, shedding angle 20.0° 로 표면 에너지의 제어만으로는 초소수성의 구현이 어려움을 확인하였다. 반면, 수산화나트륨을 이용한 알칼리 감량을 통해 나노 수준의 요철을 형성시켜 주었을 때, 정적 접촉각 162.2°, shedding angle 8.8° 의 초소수성을 구현할 수 있었다.

SEM 사진을 통해 관찰하였듯 PVDF 용액 단독 처리 시, 농도 40mg/ml 이상에서는 지름 약 2.59~6.90 μ m 수준의 구결정이 시료 표면에 형성되었지만, 어떤 조건에서도 나노 수준의 거칠기가 형성되지는 않아 초소수성의 구현이 불가능했던 것으로 사료된다.











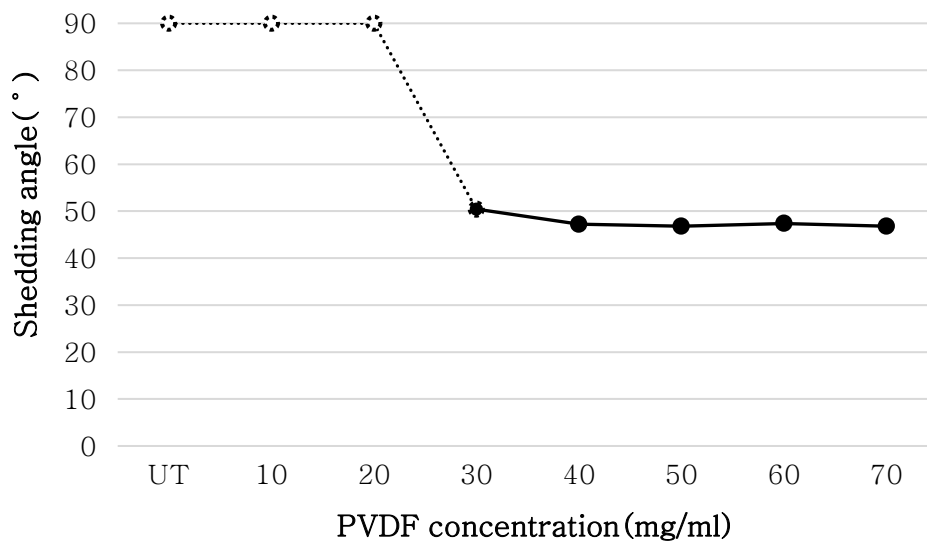
Specimen	UT	SP10	SP20	SP30	SP40	SP50	SP60	SP70
Static contact angle(°)	75.8 ±1.3	85.8 ±2.5	96.5 ±2.1	130.1 ±0.6	141 ±1.7	138.2 ±1.7	140.3 ±2.0	141.4 ±0.1
Image of water droplet								

Figure 16. Static contact angle of only PVDF solution coated polyester fabrics under various solution concentration.



Specimen	UT	SP10	SP20	SP30	SP40	SP50	SP60	SP70
Shedding angle(°)	>90	>90	>90	50.4 ±0.5	47.2 ±0.8	46.8 ±0.8	47.4 ±0.5	46.8 ±0.4

Figure 17. Shedding angle of only PVDF solution coated polyester fabrics under various solution concentration.

1.4. PVDF 용액 및 비용매 처리 시 표면 젖음성

PVDF 용액 및 n-octyl alcohol 처리 시 농도에 따른 시료 표면의 정적 접촉각과 shedding angle을 각각 Figure 18과 Figure 19에 제시하였다.

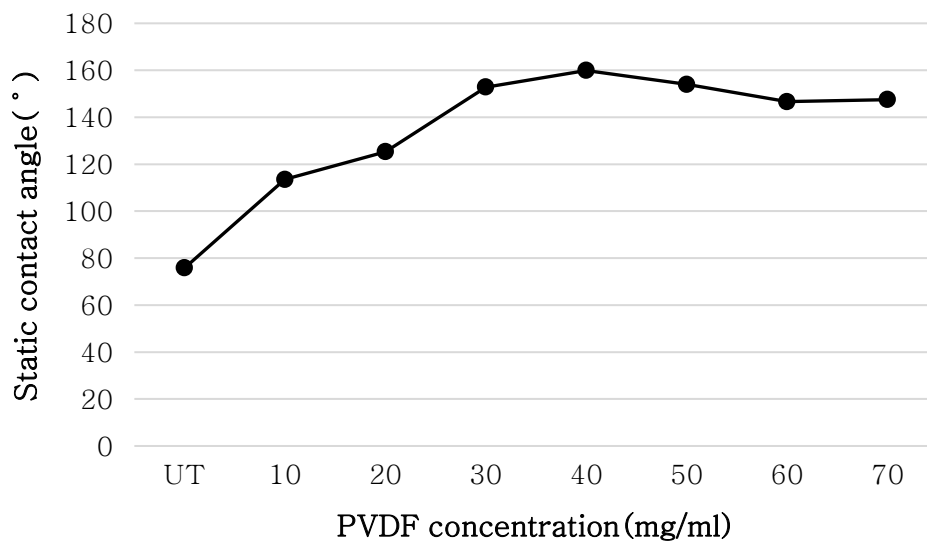
PVDF 용액만을 단독 처리한 경우 10, 20mg/ml의 저농도 조건에서 친수 특성을 보인 것과 달리, n-octyl alcohol까지 처리한 경우 각 농도에서 각각 113.5° 와 125.3° 의 정적 접촉각을 보이며 소수성이 구현되었다. 이는 표면에 등성등성 200nm 수준의 표면 거칠기가 형성 되었기 때문으로 사료된다.

농도 30mg/ml 조건부터 시료가 초소수성을 보이기 시작하며, 이 때 정적 접촉각은 152.8° , shedding angle은 9.0° 였다. SEM 사진에서 관찰하였듯 이 농도는 시료 전면에 PVDF가 고르고 빼곡하게 덮이기 시작하는 농도이며, 그물망 구조로 연결된 구결정의 지름이 600nm 수준으로 작아져 직물 고유의 마이크로 수준 거칠기와 함께 표면에 마이크로-나노 이중 거칠기가 형성됨에 따라 초소수성이 구현된 것으로 사료된다.

추가적으로 농도가 증가함에 따라 농도 40mg/ml에서 정적 접촉각 159.9° , shedding angle 6.3° 를 보이며 초소수성이 최대로 구현되었다. 이 때 농도 30mg/ml 조건과 유사한 표면 형태 및 거칠기를 보였지만, 그물망 구조 내에서 구결정들이 좀 더 뚜렷한 형상으로 나타난 것이 추가적으로 초소수성에 긍정적인 영향을 미친 것으로 사료된다. 또한 앞서 PVDF 용액만을 단독 처리 하였을 때에도 PVDF를 이용한 표면 에너지 제어의 효과가 최소 농도 40mg/ml에서 나타남을 확인한 바 있다.

농도 50mg/ml에서는 초소수성이 발현되었지만 추가적으로 농도가 증가한 60, 70mg/ml 조건에서는 정적 접촉각 150° 이상, shedding angle 10° 미만의

초소수성 기준을 충족하지 못하였다. 농도가 증가함에 따라 표면에 형성된 구결정의 지름은 점차 증가하여, 고농도인 60, 70mg/ml 두 조건에서는 약 2.2 μ m 수준으로 변화하는데, 이에 마이크로-나노 이중 거칠기가 사라지면서 초소수성도 구현되지 않은 것으로 사료된다.



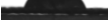







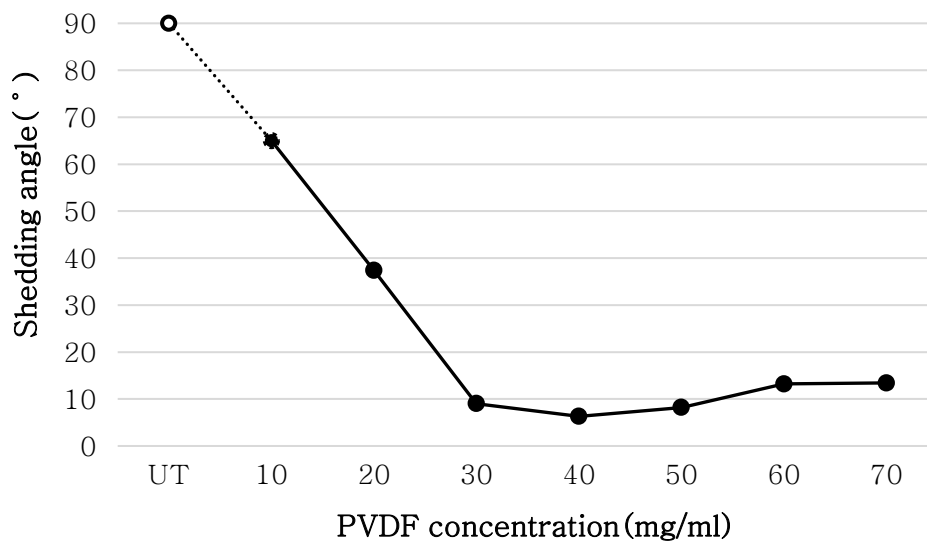
Specimen	UT	SP10NS	SP20NS	SP30NS	SP40NS	SP50NS	SP60NS	SP70NS
Static contact angle(°)	75.8 ±1.3	113.5 ±2.0	125.3 ±2.2	152.8 ±1.5	159.9 ±0.6	154 ±1.8	146.6 ±2.3	147.5 ±1.7
Image of water droplet								

Figure 18. Static contact angle of PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics under various solution concentration.



Specimen	UT	SP10NS	SP20NS	SP30NS	SP40NS	SP50NS	SP60NS	SP70NS
Shedding angle(°)	>90	65.0 ±0.7	37.4 ±0.9	9.0 ±0.4	6.3 ±0.3	8.2 ±0.3	13.2 ±0.8	13.4 ±1.1

Figure 19. Shedding angle of PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics under various solution concentration.

2. PVDF 용액 및 비용매 처리에 따른 특성 변화

2.1. 화학적 조성

PVDF 용액 및 n-octyl alcohol 처리 후 시료 표면의 화학적 조성 변화를 살펴보기 위해 SP40NS 시료의 분산형 분광분석을 실시하였다.

시료인 폴리에스터의 경우, $(C_{10}H_8O_4)_n$ 의 화학구조를 가져, 미처리의 경우 탄소(C)와 산소(O) 피크가 검출되었으며 각각의 중량비는 71.76%, 28.24%임을 확인하였다[38].

표면 에너지 제어와 거칠기 부여를 위해 본 연구에서 사용한 PVDF는 $(C_2H_2F_2)_n$ 의 화학구조를 가지며, PVDF 용액 및 n-octyl alcohol 처리 시료의 경우, 탄소(C)와 산소(O) 피크 이외에 불소(F) 피크가 확인되었고, 검출된 성분의 중량비는 Table 4에 나타냈다. 여기서 백금(Pt) 피크는 EDS 분석을 위한 시료 표면 코팅 전처리에 의한 결과이다.

시료의 특정 지점에서의 성분 분포를 시각적으로 보여주는 이미지를 Figure 20에 제시하였으며, 이를 통해 노란색으로 나타난 불소(F) 성분이 시료 전면에 고르게 코팅되었음을 확인하였다.

Table 4. EDS analysis of 40mg/ml PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabric

Element	Carbon	Fluorine	Oxygen
Weight%	55.84	26.72	4.12

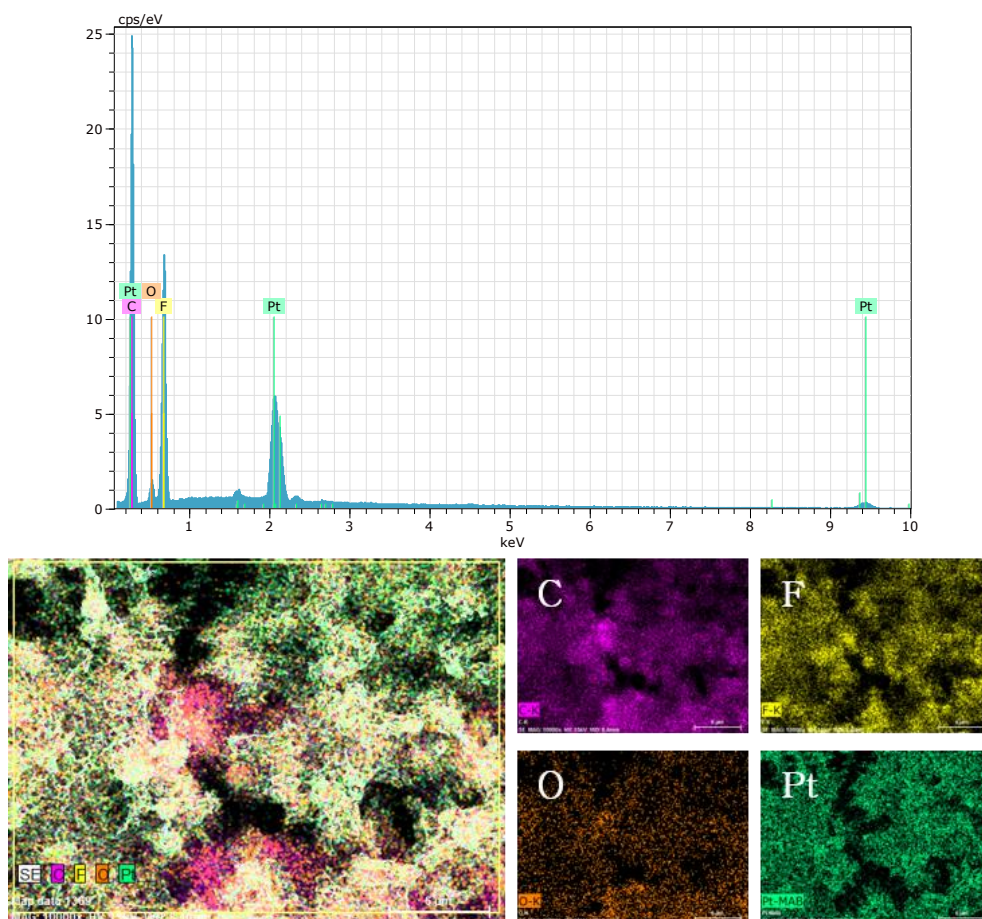


Figure 20. EDS mapping images showing chemical composition and element distribution of 40mg/ml PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabric.

2.2. 압전 성능

농도 40mg/ml PVDF 용액 단독 처리 시(SP40)와 PVDF 용액 및 n-octyl alcohol 처리 시(SP40NS)의 출력 전압과 전류를 Figure 21에 제시하였고, 양극 방향의 최대값과 빈번하게 감지된 범위를 Table 5에 정리하였다.

M.G. Buonomenna[32]와 Cheng[31]의 연구에 따르면, 25℃의 저온에서 상분리를 야기시키고 soft non-solvent 하에서 결정화가 액-액 상분리에 선행하여 입자성의 구조를 형성하는 조건에서는 β -phase가 지배적이었다. 이는 본 연구에서 실험을 진행한 조건으로 β -phase를 향상시키는 별도의 분극 과정을 거치지 않았지만, 균일한 용액 상태의 PVDF가 n-octyl alcohol 처리에 의해 결정화될 시, β -phase로 형성되기 때문에 압전 성능이 나온 것으로 사료된다.

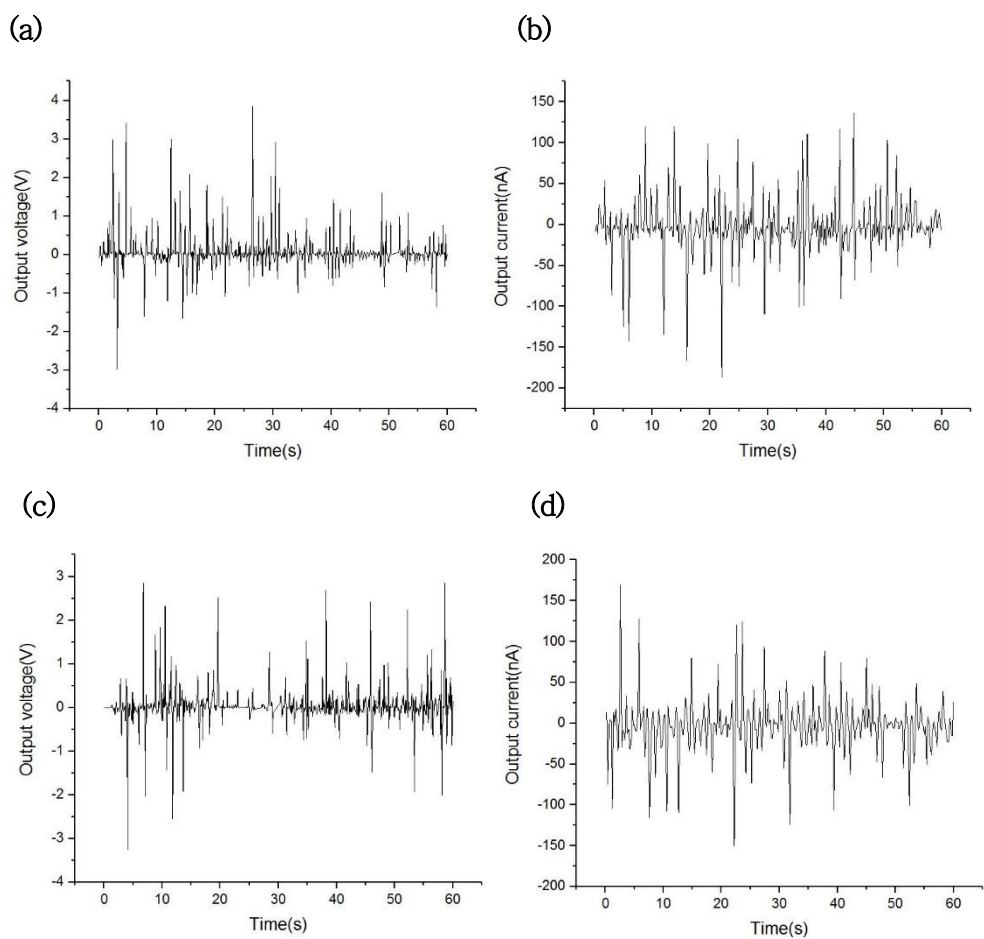


Figure 21. Output voltage and current of 40mg/ml PVDF solution coated (a, b) and 40mg/ml PVDF coated and n-octyl alcohol treated (c, d) polyester fabrics.

Table 5. Maximum voltage and current output showing piezoelectric effect of only PVDF solution coated and PVDF solution coated and n-octyl alcohol treated polyester fabrics

Specimen		SP40	SP40NS
Voltage max. (V)	(+)	3.8	2.8
	(-)	3	3.3
Frequently detected voltage range (V)	(+)	0~1.5	0~1.5
	(-)	0~1	0~1
Current max. (nA)	(+)	137.5	170
	(-)	187.5	150
Frequently detected current range (nA)	(+)	0~100	0~100
	(-)	0~100	0~100

2.3. 투과 성능

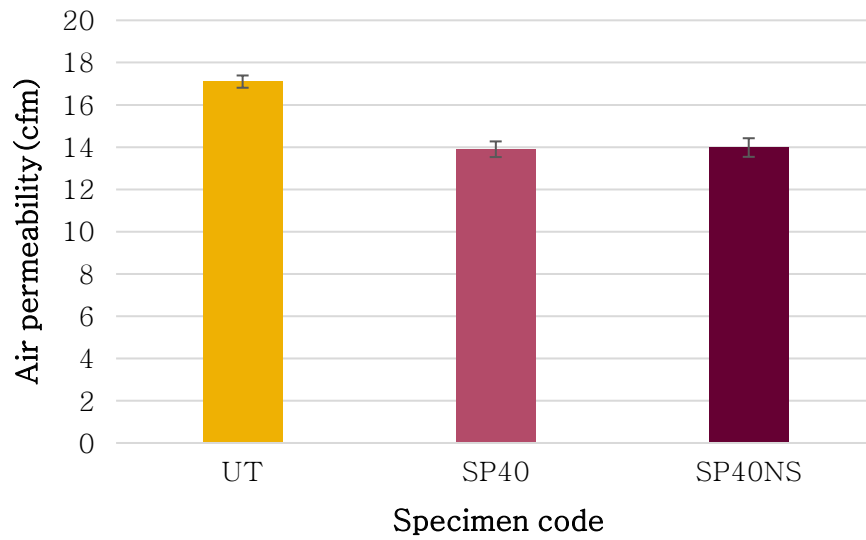
2.3.1. 공기 투과도

의류 소재의 공기 투과도는 투습성과 함께 의복 착용자의 쾌적감과 직접적인 관련이 있어 미처리 시료(UT), 농도 40mg/ml의 PVDF 용액으로 단독 처리한 시료(SP40), 농도 40mg/ml의 PVDF 용액 및 n-octyl alcohol로 처리한 시료(SP40NS)를 비교분석 하였고, 그 결과를 Figure 22에 제시하였다.

UT의 경우 17.10CFM(cubic feet per minute)이었으며, SP40, SP40NS 조건의 경우 각각 13.90, 13.98CFM으로 공기 투과도가 감소하였다. 오차범위를 고려할 때 SP40, SP40NS 조건 간의 차이는 없었다.

직물의 공기 투과도는 섬유의 집합상태, 직물의 구조, 단위 길이 당 경위사의 수, 실의 꼬임 정도 및 구조, 두께 등에 영향을 받는다[39, 40]. Ogulata 등[41]은 기공의 크기와 공기 투과도 간에 선형적인 양의 상관관계가 있음을 확인하였고, 조 등[42]도 기공도(porosity)가 크면 공기 투과도가 증가함을 관찰한 바 있다.

이를 바탕으로 볼 때, UT 대비 SP40과 SP40NS의 경우 SEM 사진에서 관찰하였듯 표면이 PVDF로 덮였고, 이에 일부 기공이 코팅물질로 덮이면서 공기 투과도가 감소한 것으로 사료된다.



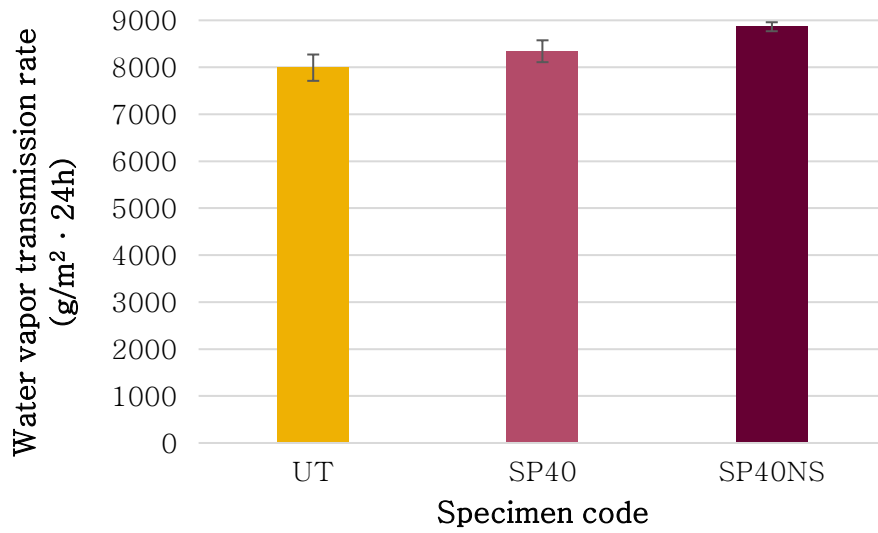
Specimen	UT	SP40	SP40NS
Air permeability (cfm)	17.10 ±0.29	13.90 ±0.37	13.98 ±0.44

Figure 22. Air permeability of various specimens.

2.3.2. 투습도

의류 소재의 투습성은 인체 표면에서 발산된 수증기를 소재가 흡수하여 외부로 방출하는 성능이며, 투습이 이루어지는 방식은 크게 두 가지로, 기공을 통한 직접 투과와 수분이 옷감의 내부표면에서 흡수·확산하여 외부 표면으로 이동하는 경우이다[43]. 투습성이 좋은 소재의 경우, 땀이 났을 때 의복 내 습도가 올라가는 것을 방지해주며 외부 온도가 낮을 때 의복 내에서 일어나는 결로 현상을 최소화 할 수 있다[44]. 이처럼 의류 소재의 투습성은 착용자가 느끼는 쾌적감 및 인체 부담과 밀접한 관련이 있어 미처리 시료(UT), 농도 40mg/ml의 PVDF 용액으로 단독 처리한 시료(SP40), 농도 40mg/ml의 PVDF 용액 및 n-octyl alcohol로 처리한 시료(SP40NS)를 비교·분석 하였고, 그 결과를 Figure 23에 제시하였다.

UT의 경우 $7991.51\text{g/m}^2\cdot 24\text{h}$ 의 투습 성능을 보였고 SP40, SP40NS 조건의 경우 각각 $8341.68\text{g/m}^2\cdot 24\text{h}$, $8863.41\text{g/m}^2\cdot 24\text{h}$ 로 투습도가 오히려 향상되었다.



Specimen	Untreated	SP40	SP40NS
WVTR($\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$)	7991.51 ± 280.33	8341.68 ± 232.85	8863.41 ± 95.63

Figure 23. Water vapor transmission rate of various specimens.

IV. 결론

본 연구에서는 polyvinylidene fluoride(PVDF)의 비용매 유도 상분리에 의해 표면 에너지와 표면 거칠기를 동시에 제어하여 초소수성 및 압전 성능을 가지는 폴리에스터 직물을 개발하고자 하였다. PVDF 농도 및 n-octyl alcohol의 처리유무에 따른 표면 거칠기, 젖음성, 압전성 및 투과 성능을 비교·분석하였고, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. PVDF 용액 단독 처리 시, 본래 낮은 PVDF의 표면 에너지와 용매 휘발에 의한 마이크로 수준의 거칠기로 소수성 표면을 구현하였다. PVDF의 농도가 증가할수록 소수성이 향상되었으며, 농도 40mg/ml 이상의 농도에서는 정적 접촉각이 140° 수준으로 유지되어 농도 증가에 따른 추가적인 소수성의 향상은 없었다. 농도 40mg/ml 이상의 조건에서도 Shedding angle은 $46\sim 50^{\circ}$ 수준으로 초소수성의 기준을 만족하지 못하였다.
2. PVDF 용액 코팅 후, 연속적으로 n-octyl alcohol에 침지 처리함으로써 비용매 유도 상분리에 의해 표면에 나노 수준의 거칠기가 형성되어 초소수성이 구현되었다. 600nm 수준의 구결정과 결정들이 그물망 형태로 연결된 표면 형태를 보인 농도 40mg/ml에서 정적 접촉각 $159.9\pm 0.6^{\circ}$, shedding angle $6.3\pm 0.3^{\circ}$ 로 가장 우수한 초소수성이 구현되었다.
3. 압전 성능에 있어 PVDF 용액 단독 처리 시, 최대출력전압 (+)3.8, (-)3V, 최대출력전류 (+)137.5, (-)187.5nA, PVDF 용액 및 n-octyl alcohol 처리

시, 최대출력전압 (+)2.8, (-)3.3V, 최대출력전류 (+)170, (-)150nA로 압전 성능이 있음을 확인하였다.

4. 공기 투과도는 미처리 시료에 비해 PVDF 용액 단독 처리 또는 PVDF 용액 및 n-octyl alcohol 처리한 시료에서 다소 감소하였으나, 투습성은 오히려 소폭 상승하여 쾌적성 측면에서 의류 소재로서의 적합성을 확인하였다.

본 연구에서는 초소수성을 구현하기 위해 표면 에너지와 표면 거칠기의 제어가 중요함을 확인하였고, 특히나 직물 고유의 마이크로 수준 거칠기에 나노 수준 거칠기가 형성되어 이중 거칠기가 있을 때 소수성이 크게 향상됨을 확인하였다. 멤브레인 제조 분야에서 범용적으로 이용되는 PVDF의 비용매 유도 상분리를 초소수성 의류 소재 개발에 적용하였으며, 이를 통해 간단한 one-step 침지-침전법으로 표면 에너지와 거칠기를 동시에 제어하였다는데 의의가 있다.

뿐만 아니라 결정구조의 특성에 기반하여 최대의 초소수성을 보인 SP40NS 조건에서 압전 성능이 구현됨을 확인하여 다기능성 소재에 대한 최근의 요구에 부합할 수 있는 가능성을 확인하였다. 그러나 초소수성을 기준으로 한 최적조건에서만 압전 성능을 살펴보아 추후 초소수성과 압전 성능이 최대로 구현되는 조건에 대한 체계적인 후속 연구가 요구된다. 또한 출력 전압 및 전류 측정 시, 단위 시간 당 곱힘 횟수와 곱힘 강도의 통제가 용이한 기계적 방법을 통해 정교한 성능 측정이 이루어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

- [1] Xue, C. H., Jia, S. T., Chen, H. Z., & Wang, M. (2008). Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO_2 and surface hydrophobization. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(3), 035001–035005.
- [2] Park, S., Kim, J., & Park, C. H. (2016). Analysis of the wetting state of super-repellent fabrics with liquids of varying surface tension. *RSC Advances*, 6(51), 45884–45893.
- [3] Kwon, S. O., Ko, T. J., Yu, E., Kim, J., Moon, M. W., & Park, C. H. (2014). Nanostructured self-cleaning lyocell fabrics with asymmetric wettability and moisture absorbency (part I). *RSC Advances*, 4(85), 45442–45448.
- [4] Han, M. S., Park, Y., & Park, C. H. (2016). Development of superhydrophobic polyester fabrics using alkaline hydrolysis and coating with fluorinated polymers. *Fibers and Polymers*, 17(2), 241–247.
- [5] Wu, X., Wyman, I., Zhang, G., Lin, J., Liu, Z., Wang, Y., & Hu, H. (2016). Preparation of superamphiphobic polymer-based coatings via spray- and dip-coating strategies. *Progress in Organic Coatings*, 90, 463–471.
- [6] Young, T. (1805). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65–87.
- [7] Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994.
- [8] Cassie, A. B. D., & Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces.

Transactions of the Faraday society, 40, 546–551.

- [9] Zhou, H. (2014). *Durable non-wetting fabrics: their preparation and wicking function* (Doctoral thesis, Deakin University).
- [10] Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. M., & Li, K. (2011). Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of membrane science*, 375(1), 1–27.
- [11] Ahn, Y., Lim, J. Y., Hong, S. M., Lee, J., Ha, J., Choi, H. J., & Seo, Y. (2013). Enhanced piezoelectric properties of electrospun poly (vinylidene fluoride)/multiwalled carbon nanotube composites due to high β -phase formation in poly (vinylidene fluoride). *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(22), 11791–11799.
- [12] Chang, C., Fuh, Y. K., & Lin, L. (2009, June). A direct-write piezoelectric PVDF nanogenerator. In *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, 2009. TRANSDUCERS 2009. International* (pp. 1485–1488). IEEE.
- [13] Ma, W., Zhang, J., Chen, S., & Wang, X. (2008). Crystalline Phase Formation of Poly (vinylidene fluoride) from Tetrahydrofuran/N, N-dimethylformamide Mixed Solutions. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 47(3), 434–449.
- [14] 정영훈. (2014). 압전 에너지 하베스팅 기술. *전기의세계*, 63(9), 18–22.
- [15] Lim, J. Y., Kim, S., & Seo, Y. (2015, May). Enhancement of β -phase in PVDF by electrospinning. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1664, No. 1, p. 070006). AIP Publishing.

- [16] Mohammadi, B., Yousefi, A. A., & Bellah, S. M. (2007). Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films. *Polymer testing*, 26(1), 42–50.
- [17] He, X., Yao, K., & Gan, B. K. (2005). Phase transition and properties of a ferroelectric poly (vinylidene fluoride–hexafluoropropylene) copolymer. *Journal of applied physics*, 97(8), 084101.
- [18] Yee, W. A., Kotaki, M., Liu, Y., & Lu, X. (2007). Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly (vinylidene fluoride) fibers. *Polymer*, 48(2), 512–521.
- [19] Hadimani, R. L., Bayramol, D. V., Sion, N., Shah, T., Qian, L., Shi, S., & Siores, E. (2013). Continuous production of piezoelectric PVDF fibre for e–textile applications. *Smart Materials and Structures*, 22(7), 075017.
- [20] Shenck, N. S., & Paradiso, J. A. (2001). Energy scavenging with shoe–mounted piezoelectrics. *IEEE micro*, 21(3), 30–42.
- [21] Granstrom, J., Feenstra, J., Sodano, H. A., & Farinholt, K. (2007). Energy harvesting from a backpack instrumented with piezoelectric shoulder straps. *Smart Materials and Structures*, 16(5), 1810.
- [22] Li, S., & Lipson, H. (2009, September). Vertical–stalk flapping–leaf generator for wind energy harvesting. In *Proceedings of the ASME 2009 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems* (pp. 21–23).
- [23] Vatansever, D., Hadimani, R. L., Shah, T., & Siores, E. (2011). An investigation of energy harvesting from renewable sources with PVDF

- and PZT. *Smart Materials and Structures*, 20(5), 055019.
- [24] Kuo, C. Y., Lin, H. N., Tsai, H. A., Wang, D. M., & Lai, J. Y. (2008). Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation. *Desalination*, 233(1–3), 40–47.
- [25] Peng, M., Li, H., Wu, L., Zheng, Q., Chen, Y., & Gu, W. (2005). Porous poly (vinylidene fluoride) membrane with highly hydrophobic surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(3), 1358–1363.
- [26] Van de Witte, P., Dijkstra, P. J., Van den Berg, J. W. A., & Feijen, J. (1996). Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of membrane science*, 117(1–2), 1–31.
- [27] Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. M., & Li, K. (2011). Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of membrane science*, 375(1), 1–27.
- [28] 이영목, 이송훈, 임승순, & 김진우. (1993). 용해도 파라미터 개념에 의한 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 용매 유도 결정화 해석. *폴리머*, 17(5), 569–579.
- [29] Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. CRC press.
- [30] Young, T. H., Cheng, L. P., Lin, D. J., Fane, L., & Chuang, W. Y. (1999). Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion–precipitation in soft (1–octanol) and harsh (water) nonsolvents. *Polymer*, 40(19), 5315–5323.
- [31] Cheng, L. P. (1999). Effect of temperature on the formation of

- microporous PVDF membranes by precipitation from 1-octanol/DMF/PVDF and water/DMF/PVDF systems. *Macromolecules*, 32(20), 6668–6674.
- [32] Buonomenna, M. G., Macchi, P., Davoli, M., & Drioli, E. (2007). Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties. *European Polymer Journal*, 43(4), 1557–1572.
- [33] Li, X., Zhou, C., Du, R., Li, N., Han, X., Zhang, Y., ... & Xiao, C. (2013). Evolution of polyvinylidene fluoride (PVDF) hierarchical morphology during slow gelation process and its superhydrophobicity. *ACS applied materials & interfaces*, 5(12), 5430–5435.
- [34] Lin, D. J., Beltsios, K., Chang, C. L., & Cheng, L. P. (2003). Fine structure and formation mechanism of particulate phase-inversion poly(vinylidene fluoride) membranes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(13), 1578–1588.
- [35] Zimmermann, J., Seeger, S., & Reifler, F. A. (2009). Water shedding angle: a new technique to evaluate the water-repellent properties of superhydrophobic surfaces. *Textile Research Journal*, 79(17), 1565–1570.
- [36] ASTM D737–04(2016), Standard test method for air permeability of textile fabrics
- [37] KS K 0594(2015), Test method for water vapour permeability of textiles

- [38] 윤선영. (2016). 알칼리 감량가공을 이용한 편면초소수성 폴리에스터 직물개발 (석사학위논문, 서울대학교 대학원)
- [39] Bagherzadeh, R., Montazer, M., Latifi, M., Sheikhzadeh, M., & Sattari, M. (2007). Evaluation of comfort properties of polyester knitted spacer fabrics finished with water repellent and antimicrobial agents. *Fibers and Polymers*, 8(4), 386–392.
- [40] Ogulata, R. T. (2006). Air permeability of woven fabrics. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 5(2), 1–10.
- [41] Oğulata, R. T., & Mavruz, S. (2010). Investigation of porosity and air permeability values of plain knitted fabrics. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 18(5), 71–75
- [42] 전병익, 조영경, & 김태훈. (1998). 모직물의 공기투과도에 관한 연구. *자원문제연구논문집*, 17(1), 171–178.
- [43] 김성련, “피복재료학”, 파주: 교문사, 2009
- [44] 김은애, & 유신정. (2004). 투습방수 소재 및 평가 기술. *Fiber Technology and Industry*, 8(3), 271.

Abstract

Development of superhydrophobic piezoelectric textiles via one-step process using the phase separation of polyvinylidene fluoride

Kim, Ho Bin

Department of Textiles, Merchandising

and Fashion Design

The Graduate School

Seoul National University

The purpose of this study was to develop polyester textiles having a superhydrophobicity and piezoelectric properties via non-solvent induced phase separation. Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a fluorine-based polymer with low surface energy of 25mN/m and shows piezoelectric properties due to all trans conformation of crystalline β -phase. In this study, polyester textiles having superhydrophobicity and piezoelectric properties were developed by lowering the surface energy and forming the surface roughness through PVDF coating and continuous immersion in an

n-octyl alcohol bath.

To examine the effect of PVDF concentration and n-octyl alcohol treatment, the surface morphology and the chemical composition were investigated. Surface wettability was measured by static contact angle and shedding angle using distilled water. Piezoelectric properties were verified by measuring the voltage and current output under repeated bending.

When polyester fabric was coated with only PVDF solution, micro-scale surface roughness was formed and a hydrophobic surface was implemented. However, when polyester fabric was coated with PVDF solution and subsequently immersed in an n-octyl alcohol bath, nano-scale surface roughness was formed in the process of PVDF crystallization by desolvation. At concentrations ranging from 30 to 50 mg/ml, superhydrophobic surface with a static contact angle above 150° and a shedding angle less than 10° was achieved. In these conditions, spherulites with an average diameter of 600~870nm were formed on the surface of the fabrics. Specimen coated with 40mg/ml PVDF solution and subsequently immersed in an n-octyl alcohol bath showed the most outstanding superhydrophobicity exhibiting a static contact of $159.9 \pm 0.6^\circ$ and a shedding angle of 6.5 ± 0.3 . In this condition, piezoelectric properties were confirmed by the maximum output voltage of 3.3V and the maximum output current of 170nA.

This study is meaningful in that superhydrophobicity was implemented via simple one-step method by reducing the surface energy and simultaneously forming the nano-scale surface roughness.

Keywords: superhydrophobicity, piezoelectric effect, polyvinylidene fluoride,
immersion-precipitation method, non-solvent induced phase separation

Student Number: 2015-21718